

**COPPER CLAD LAMINATED SHEET, PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME AND PRODUCTION OF THEM****Publication number:** JP8309918**Publication date:** 1996-11-26**Inventor:** YOKONO ATARU; YOKONO HARUKI; MIAMA  
MASAHIRO; NARISHIMA RYOICHI; IIDA TAKUYA;  
ENDOU YASUHIRO**Applicant:** NIPPON DENKAI KK**Classification:****- international:** B32B15/08; B32B15/088; H05K3/38; H05K3/38;  
B32B15/08; H05K3/38; H05K3/38; (IPC1-7):  
B32B15/08; H05K3/38**- european:****Application number:** JP19950122587 19950522**Priority number(s):** JP19950122587 19950522**Report a data error here****Abstract of JP8309918**

**PURPOSE:** To provide a copper clad laminated sheet wherein copper foil and an insulating layer are strongly bonded even if roughening treatment is not applied to the copper foil. **CONSTITUTION:** In a copper clad laminated sheet wherein copper foil is laminated and bonded to the single surface or both surfaces of a laminated base material, the laminated base material is bonded to the copper foil (a) by an adhesive (b) composed of a peroxide curable resin compsn. through an adhesive substrate composed of a silane coupling agent represented by QRSiXYZ (wherein Q is a functional group reacting a peroxide curable resin compsn., R is a bonding group connected to Q and a silicon atom and X, Y and Z are a hydrolyzable group or hydroxyl group bonded to a silicon atom) or a thiol type coupling agent or the laminated base material composed of the peroxide curable resin compsn. and also used as an adhesive is directly bonded to the copper foil.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-309918

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 11 月 26 日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	J
H 0 5 K 3/38		7511-4E	H 0 5 K 3/38	R
		7511-4E		B
				C

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平7-122587

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 5 月 22 日

(71) 出願人 000232014

日本電解株式会社

東京都文京区本郷四丁目 9 番 25 号

(72) 発明者 横野 中

茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(72) 発明者 横野 春樹

埼玉県与野市本町東 5 丁目 22 番 14 号

(72) 発明者 美甘 昌宏

茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(74) 代理人 弁理士 高橋 明夫 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅張積層板とそれを用いたプリント回路板およびこれらの製法

(57) 【要約】

【目的】 銅箔に粗化处理を施さなくとも、銅箔と絶縁層とが強固に接着した銅張積層板の提供にある。

【構成】 積層基材の片面または両面に銅箔が積層接着された銅張積層板において、(a)前記銅箔上に下式〔1〕

(但し、式中Qは過酸化化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、RはQとケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Zはケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す)で示されるシランカップリング剤、または、チオール系カップリング剤よりなる接着性下地を介し、(b)過酸化化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤により積層基材が接着されているか、または、過酸化化物硬化性樹脂組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材が直接接着されている銅張積層板にある。

【化15】

Q R S i X Y Z

…〔1〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 積層基材の片面または両面に銅箔が積層接着された銅張積層板において、

a. 前記銅箔上に一般式〔1〕

〔化1〕

$Q R S i X Y Z \quad \cdots [1]$

（但し、式中Qは過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、RはQとケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Zはケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す）で示されるシランカップリング剤、また

は、チオール系カップリング剤よりなる接着性下地を介し、  
b. 過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤により積層基材が接着されているか、または、過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤を兼ねた積層基材が直接接着されている、ことを特徴とする銅張積層板。

【請求項2】 前記チオール系カップリング剤が一般式〔2〕

〔化2〕

$T(SH)_n \quad \cdots [2]$

（但し、Tは芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、nは2以上の整数）で示されるチオール系カップリング剤である請求項1に記載の銅張積層板。

【請求項3】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物がポリエチレンまたはエチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマ、あるいはエチレン- $\alpha$ -オレフィンジェンターポリマをベースポリマとする請求項1または2に記載の銅張積層板。

【請求項4】 前記銅箔の接着面にB、Al、P、Zn、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ag、In、Zr、Sn、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Pb、Ta、W、Ir、Ptから選ばれる1種以上の元素を含む金属、合金、酸化物、水酸化物および水和物から選ばれる1種以上からなる被覆層を有する請求項1、2または3に記載の銅張積層板。

【請求項5】 前記積層基材が無機または有機の繊維からなる布または不織布に熱硬化性樹脂を含む積層基材である請求項1～4のいずれかに記載の銅張積層板。

【請求項6】 前記積層基材がポリイミドフィルムまたはポリエステルフィルムである請求項1～4のいずれかに記載の銅張積層板。

【請求項7】 積層基材の片面または両面に銅箔を積層接着してなる銅張積層板の製法において、

a. 前記銅箔上に一般式〔1〕

〔化3〕

$Q R S i X Y Z \quad \cdots [1]$

（但し、式中Qは過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、RはQとケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Zはケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す）で示されるシランカップリング剤、または、チオール系カップリング剤を含む接着性下地を形成

し、

b. 前記接着性下地の表面に、過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤を介して積層基材を積層するか、または、過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤を兼ねた積層基材を直接積層し、

c. 次いで、加圧、加熱することを特徴とする銅張積層板の製法。

【請求項8】 前記チオール系カップリング剤が一般式〔2〕

〔化4〕

$T(SH)_n \quad \cdots [2]$

（但し、Tは芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、nは2以上の整数）で示されるチオール系カップリング剤である請求項7に記載の銅張積層板の製法。

【請求項9】 積層基材の片面または両面に銅箔を積層接着してなる銅張積層板の製法において、

a. 前記銅箔上に一般式〔1〕

〔化5〕

$Q R S i X Y Z \quad \cdots [1]$

（但し、式中Qは過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、RはQとケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Zはケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す）で示されるシランカップリング剤、または、一般式〔2〕

〔化6〕

$T(SH)_n \quad \cdots [2]$

（但し、Tは芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、nは2以上の整数）で示されるチオール系カップリング剤と、

過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなる接着剤を介して積層基材を積層するか、または、前記混合組成物を含む積層基材を積層し、

b. 次いで、加圧、加熱することを特徴とする銅張積層板の製法。

【請求項10】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物がポリエチレンまたはエチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマ、または、エチレン- $\alpha$ -オレフィンジェンターポリマをベースポリマとする請求項7、8または9に記載の銅張積層板の製法。

40 【請求項11】 前記銅箔の接着面にB、Al、P、Zn、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ag、In、Zr、Sn、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Pb、Ta、W、Ir、Ptから選ばれる1種以上の元素を含む金属、合金、酸化物、水酸化物および水和物から選ばれる1種以上からなる被覆層を形成する請求項7～10のいずれかに記載の銅張積層板の製法。

【請求項12】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤としてフィルム状のものをを用いる請求項7、8、10、11のいずれかに記載の銅張積層板の製法。

50 【請求項13】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物からな

り接着剤を兼ねた積層基材としてフィルム状のものを用いる請求項 7, 8, 10, 11 のいずれかに記載の銅張積層板の製法。

【請求項 14】 前記シランカップリング剤または前記チオール系カップリング剤と、過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなる接着剤としてフィルム状のものを用いる請求項 9 に記載の銅張積層板の製法。

【請求項 15】 前記シランカップリング剤または前記チオール系カップリング剤と、過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材としてフィルム状のものを用いる請求項 9 に記載の銅張積層板の製法。

【請求項 16】 積層基材に回路銅箔が 1 層以上積層接着されたプリント回路板において、

a. 前記回路銅箔の少なくとも 1 層が一般式〔1〕

〔化 7〕

$Q R S i X Y Z \quad \dots [1]$

（但し、式中 Q は過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、R は Q とケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Z はケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す）で示されるシランカップリング剤、または、チオール系カップリング剤より形成された接着性下地を介し、

b. 過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤により積層基材が接着されているか、または、過酸化物硬化性樹脂組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材が直接接着されている、ことを特徴とするプリント回路板。

【請求項 17】 前記チオール系カップリング剤が一般式〔2〕

〔化 8〕

$T(SH)_n \quad \dots [2]$

（但し、T は芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、n は 2 以上の整数）で示されるチオール系カップリング剤である請求項 16 に記載のプリント回路板。

【請求項 18】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物がポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマまたはエチレン- $\alpha$ -オレフィンジエンターポリマをベースポリマとする請求項 16 または 17 に記載のプリント回路板。

【請求項 19】 前記銅箔の接着面に B, Al, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, In, Zr, Sn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pb, Ta, W, Ir, Pt から選ばれる 1 種以上の元素を含む金属、合金、酸化物、水酸化物および水和物から選ばれる 1 種以上からなる被覆層を有する請求項 16, 17 または 18 に記載のプリント回路板。

【請求項 20】 前記積層基材が無機または有機の繊維からなる布または不織布に熱硬化性樹脂を含む積層基材である請求項 16~19 のいずれかに記載のプリント回路板。

【請求項 21】 前記積層基材がポリイミドフィルムまたはポリエステルフィルムである請求項 16~19 のいずれかに記載のプリント回路板。

【請求項 22】 積層基材に回路銅箔が積層接着されたプリント回路板の製法において、

a. 銅箔上に一般式〔1〕

〔化 9〕

$Q R S i X Y Z \quad \dots [1]$

（但し、式中 Q は過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、R は Q とケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Z はケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す）で示されるシランカップリング剤、または、チオール系カップリング剤を含む接着性下地を形成し、

b. 前記接着性下地の表面に、過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤を介して積層基材を積層するか、または、過酸化物硬化性樹脂組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材を直接積層し、

c. 次いで、加圧、加熱することにより前記銅箔と積層基材とを接着して銅張積層板を作製し、

d. 前記銅張積層板の銅箔面に所望の回路パターンのエッチングレジスト膜を被覆し、

e. 前記エッチングレジスト膜で被覆されていない銅箔部をエッチングにより除去して回路を形成することを特徴とするプリント回路板の製法。

【請求項 23】 前記チオール系カップリング剤が一般式〔2〕

〔化 10〕

$T(SH)_n \quad \dots [2]$

（但し、T は芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、n は 2 以上の整数）で示される請求項 22 に記載のプリント回路板の製法。

【請求項 24】 積層基材に回路銅箔が積層接着されたプリント回路板の製法において、

a. 銅箔上に一般式〔1〕

〔化 11〕

$Q R S i X Y Z \quad \dots [1]$

（但し、式中 Q は過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、R は Q とケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Z はケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す）で示されるシランカップリング剤、または、一般式〔2〕

〔化 12〕

$T(SH)_n \quad \dots [2]$

（但し、T は芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、n は 2 以上の整数）で示されるチオール系カップリング剤と、

過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなる接着剤を介して積層基材を積層するか、または、前記混合組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材を直接積層し、

b. 次いで、加圧、加熱することにより前記銅箔と積層基材とを接着して銅張積層板を作製し、

c. 前記銅張積層板の銅箔面に所望の回路パターンのエッチングレジスト膜を被覆し、

d. 前記エッチングレジスト膜で被覆されていない銅箔部をエッチングにより除去して回路を形成することを特徴とするプリント回路板の製法。

【請求項 25】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物がポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマまたはエチレン- $\alpha$ -オレフィンジエンターポリマをベースポリマとする請求項 22、23 または 24 に記載のプリント回路板の製法。

【請求項 26】 前記銅箔の接着面に B, Al, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, In, Zr, Sn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pb, Ta, W, Ir, Pt から選ばれる 1 種以上の元素を含む金属、合金、酸化物、水酸化物および水和物から選ばれる 1 種以上からなる被覆層を有する請求項 22～25 のいずれかに記載のプリント回路板の製法。

【請求項 27】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤としてフィルム状のものをを用いる請求項 22、23、25、26 のいずれかに記載のプリント回路板の製法。

【請求項 28】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材としてフィルム状のものをを用いる請求項 22、23、25、26 のいずれかに記載のプリント回路板の製法。

【請求項 29】 前記シランカップリング剤またはチオール系カップリング剤と、過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなる接着剤としてフィルム状のものをを用いる請求項 24 に記載のプリント回路板の製法。

【請求項 30】 前記シランカップリング剤またはチオール系カップリング剤と、過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材としてフィルム状のものをを用いる請求項 24 に記載のプリント回路板の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は銅張積層板とそれを用いたプリント回路板およびこれらの製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電気機器、電子機器に用いられるプリント回路板用銅張積層板は銅箔を積層基材に接着して製造される。

【0003】 積層基材としては紙にフェノール樹脂を含浸した紙基材フェノール樹脂プリブレグ、ガラス布にエポキシ樹脂組成物を含浸したガラス布基材エポキシ樹脂プリブレグが一般に用いられている。ガラス布やアラミド繊維布にポリイミド樹脂やビスマレイミド樹脂、特殊な低誘電率性樹脂を含浸したプリブレグ、さらにはアル

ミ板などの金属板の表面に絶縁樹脂層を形成した積層基材も実用に供されている。

【0004】 また、ポリエステルフィルムやポリイミドフィルムも積層基材として用いられ、これらは折曲げ性が必要なフレキシブルプリント回路板や LSI 実装用 TAB テープなどの製造に供されている。

【0005】 ガラス布基材エポキシ樹脂プリブレグは銅箔と直接接着して銅張積層板とする。紙基材フェノール樹脂プリブレグは接着剤により銅箔と間接的に接着して銅張積層板とする。接着剤としては、例えば日本特許第 713,780 号に記載されたブチラールフェノール樹脂系接着剤がある。

【0006】 銅箔と積層基材、接着剤との接着力はファンデワールス力や水素結合などの二次結合力和アンカー効果とに由来するとされている。アンカー効果は銅箔表面の凹凸構造に樹脂が機械的に固着する現象で、凹凸が大きいほど高い接着力が得られる。二次結合力は大きなものではなく、アンカー効果の寄与が大きいとされている。

【0007】 銅張積層板に用いられる銅箔は主に電解銅箔であり、製箔、粗化、防錆処理の各工程を経て製造される。製箔は高濃度の硫酸銅水溶液から電気分解により回転陰極上に析出させた銅箔を連続的に引剥がして行われる。この銅箔（未粗化箔）は表面の凹凸が小さく必要な接着力が得られないので、低濃度の硫酸銅水溶液から電気分解により微小な粒子（粗化粒子）を凸部に形成する粗化が行われる。

【0008】 なお、この粗化は通常の電気分解よりも高い電流密度で行われ、水素ガスの発生を伴う不安定な工程なので粗化粒子の析出量や形状の制御に困難がある。

【0009】 また、製箔よりも高速で処理を行うので、連続的に製箔と粗化を行うことは困難である。粗化された銅箔（粗化箔）にはクロメート処理などにより防錆を目的とする被覆層が形成される。

【0010】 また、プリント回路板に要求される多様な特性を満足するため、各種合金からなる被覆層を形成することも行われている。なお、光沢のある面はシャイニー面（S 面）、積層基材と接着される光沢のない面はマット面（M 面）と呼ばれる。

【0011】 一方、圧延銅箔は電解銅箔よりも結晶粒界が少なく耐折曲げ性に優れるので、主としてフレキシブルプリント回路板用の銅張積層板に使用されている。

【0012】 また、無酸素銅を用いたものは電気特性が優れているので音響機器に適していると云われ、少量がガラス布基材エポキシ樹脂銅張積層板に用いられている。圧延銅箔は電解銅箔に比べて表面の凹凸が小さく、接着力を得るための粗化が難しいので、銅張積層板の製造に供される量は電解銅箔に比べて著しく少ない。

【0013】 プリント回路板は銅張積層板に所定の回路を作製して製造される。回路はエッチングレジストによ

り回路銅箔を保護した銅張積層板から不要な銅箔をエッチングにより除去して作製されるのが一般的である。

【0014】また、複数のプリント回路板を積層基材により接着することにより多層プリント回路板が製造される。多層プリント回路板では銅箔のS面と積層基材との接着力が必要であるが、S面は凹凸に乏しく十分な接着力が期待できないので、微細な針状物を形成する黒化処理が行われている。

【0015】しかし、これらの針状物は酸化銅や亜酸化銅であるため、後工程のメッキ工程などで使用される強酸性の薬品に侵され易く、その結果、銅箔と積層基材との剥離を招き、多層プリント回路板の信頼性が低下すると云う問題がある。

【0016】電子機器の小型・軽量化を目的として、回路銅箔のファインパターン化が強く望まれている。例えば、TABテープの分野では30 $\mu$ mの線幅が要求されている。

【0017】一方、現在一般に使用されている厚さ18 $\mu$ mの銅箔で工業的に実現可能な回路銅箔の線幅は100 $\mu$ mである。これは積層基材中に埋没した凸部と粗化粒子の除去に長時間を要し、エッチングが過剰となるためである。そこで、従来に比べて表面粗さの小さな銅箔が提案され一部で実用化されている。

【0018】しかし、銅箔と積層基材との接着力が低いため、一般に採用されるには至っていない。これは銅箔の凹凸に由来するアンカー効果が減少するためである。即ち、アンカー効果に基づく従来の接着技術では、接着力と線幅とは本質的に両立し得ない。

【0019】銅箔と積層基材との接着力はシランカップリング剤処理により増大することが知られている。例えば、特公昭60-15654号公報には、クロメート処理を施した電解銅箔にシランカップリング剤処理を行うことが述べられている。これによれば、シランカップリング剤の加水分解により生じるシラノール基はクロメート処理層表面の水酸基と縮合して化学結合を形成する。

【0020】一方、シランカップリング剤のアミノ基などの官能基は積層基材や接着剤と反応して化学結合を形成する。即ち、シランカップリング剤処理を行うことにより銅箔と積層基材、接着剤とに間接的に化学結合が形成され、接着力が増大するとされている。この点について本発明者らの評価結果を表1に示す。

【0021】なお、以下、JIS-B-0601に規定された中心線平均粗さを表面粗さ(Ra)と称する。また、引剥がし強さは銅箔を積層基材から引剥がすのに要する力で、接着力の目安である。

【0022】

【表1】

銅箔の厚さ ( $\mu$ m)		35	18	
表面粗さ ( $\mu$ m)		1.6	1.2	0.5
引剥がし強さ (kN/m)	シランカップリング剤処理なし	1.7	1.4	1.2
	シランカップリング剤処理あり	2.1	1.7	1.3

【0023】表面粗さの小さい場合にはシランカップリング剤処理の効果は殆どないことが分かる。即ち、十分な接着力を得るためには表面の凹凸が重要なことが明らかである。

【0024】化学結合が形成されていると考えらるにもかかわらず接着力増大の効果が小さいのは、生成された化学結合の量が十分でないか、接着界面における基材樹脂のじん性が十分でないことによるものであろう。例えば、積層基材に用いられるエポキシ樹脂組成物は、一般にビスフェノールA型エポキシ樹脂と硬化剤とを部分的に反応させて得られたBステージと呼ばれる半硬化物で、シランカップリング剤と反応するエポキシ基の数は多くない。

【0025】また、本発明者らは積層基材から分離したエポキシ樹脂組成物を硬化して作製したフィルムについて機械特性の測定を試みたが、伸びが殆どなかった。ブチラールフェノール樹脂系接着剤についても同様であった。即ち、これらの樹脂組成物の硬化物は比較的強度はあるものの、伸びに欠け、じん性に乏しく、このため、強力な接着力が得られないものと推定される。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】従来技術による銅箔と積層基材との接着では銅箔表面の凹凸が必要不可欠のものであった。このため、従来技術による銅張積層板を用いたプリント回路板では、

(1) 回路形成のためのエッチングにおいて、積層基材中に埋没した凸部と粗化粒子の除去に長時間を要し、エッチングが過剰となるため線幅100 $\mu$ m以下の細線化が困難で、ファインパターン化の隘路となる。

【0027】(2) 黒化処理の針状物は酸化銅、亜酸化銅であるため、後工程であるメッキ工程などで使用される強酸性の薬品に侵され易く、銅箔と積層基材との剥離を招き、多層プリント回路板の信頼性が低下する。

【0028】(3) 電解銅箔表面の凹凸により、高周波信号ではエネルギー損失や波形の乱れが大きくなる。

【0029】などの問題点があった。

【0030】また、電解銅箔の製造においては、表面の凹凸の形状制御と粗化粒子の制御技術が発達してきたが、

(1) 作業マージンが狭隘化し、生産性が低下する。

【0031】(2) 凹凸による厚みの不均一はしわ発生、カール発生など不良の要因となる。

【0032】(3)凹凸で表面がざらついているため異物が付着し易い。

【0033】などの問題点があった。

【0034】本発明者らは以上の技術的背景に鑑み、銅箔と積層基材との接着技術について鋭意検討を行ってきた。即ち、前述した問題はいずれも銅箔表面の凹凸に起因するものであることから、こうした凹凸によらない高い接着力の発現を検討してきた。凹凸構造を必要としない接着方法によれば、従来使用されなかった未粗化箔をプリント回路板用の銅張積層板の製造に供することができる。このことにより、製箔における凹凸形状の制御と、粗化における粗化粒子の制御とが不要となり、製造歩留まりが大幅に改善されると予想される。

【0035】また、表面粗さの極めて小さな銅箔を銅張積層板の製造に供することが可能となり、過剰なエッチングを行う必要がなくなることからファインパターンの形成が容易になる。従って、粗化が難しいため用途が制限されていた圧延銅箔を銅張積層板に用いることが容易になるばかりでなく、アルミホイルやポリエステルフィルムを支持体とする極薄銅箔も使用できる。

【0036】アンカー効果によらずに高い接着力を得るためには、銅箔と基材樹脂との間に強力な化学的な結合が必須である。しかるに、シランカップリング剤処理では化学結合を形成しているとされるにもかかわらず、十分な接着力は得られない。これは、実際には化学結合が十分に形成されていないこと、積層基材や接着剤の強靱さが十分でないことが原因と推定される。

【0037】エポキシ樹脂組成物を用いた積層基材については、エポキシ樹脂組成物がBステージ化されているため、シランカップリング剤と反応し得るエポキシ基が少なく、シランカップリング剤と化学結合しにくいものと推定される。

【0038】また、先に述べたように機械強度の測定が困難なほど伸びが極めて小さく、外力による接着界面の変形に耐え得ないものと推定される。ブチラールフェノール樹脂系接着剤も同様に脆いものであった。

【0039】そこで本発明者らは、機械的強度が大きく、かつ、伸びの大きな強靱な樹脂を用い、しかもシランカップリング剤と十分に化学結合を形成させることができれば、高い接着力が得られると考えた。

【0040】本発明の目的は、強靱、かつ、反応性に富む接着剤により、銅箔と積層基材とが強固に接着された銅張積層板とそれを用いたプリント回路板およびこれらの製法を提供することにある。

【0041】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明の要旨は次のとおりである。

【0042】(1) 積層基材の片面または両面に銅箔が積層接着された銅張積層板において、

a. 前記銅箔上に一般式〔1〕

【0043】

〔化13〕

$QRSiXYZ \quad \dots [1]$

(但し、式中Qは過酸化硬化性樹脂組成物と反応する官能基、RはQとケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Zはケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す)で示されるシランカップリング剤、または、チオール系カップリング剤よりなる接着性下地を介し、

b. 過酸化硬化性樹脂組成物からなる接着剤により積層基材が接着されているか、または、過酸化硬化性樹脂組成物からなる接着剤を兼ねた積層基材が直接接着されている、ことを特徴とする銅張積層板。

【0044】(2) 前記チオール系カップリング剤が一般式〔2〕

【0045】

〔化14〕

$T(SH)_n \quad \dots [2]$

(但し、Tは芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、nは2以上の整数)で示されるチオール系カップリング剤である前記銅張積層板。

【0046】使用される銅箔の厚さとしては3~500μmが望ましい。好ましくは、5~150μmがよい。銅箔の種類は粗化箔、未粗化箔のいずれでもよく、また、接着される面はS面でもM面でもよい。また、圧延銅箔も粗化品、未粗化品共に使用できる。いずれを用いても銅箔と積層基材とが強固に接着した銅張積層板を得ることができるので、銅箔選択の自由度が大きい。

【0047】しかし、本発明が最もその効果を発揮するのは、従来、実用に供されていない未粗化箔への適用である。未粗化箔の表面粗さは、S面では0.10~0.35μm、M面では0.10~2.00μmである。また、圧延銅箔では両面とも0.10~0.15μmである。なお、高周波回路に使用するプリント回路板には、表面粗さが0.35μm以下、好ましくは0.20μm以下のものが求められている。

【0048】銅箔の接着面に、B、Al、P、Zn、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ag、In、Zr、Sn、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Pb、Ta、W、Ir、Ptから選ばれる1種以上の元素を含む被覆層を形成することができる。上記の被覆層は金属または合金の他、酸化物、水酸化物および水和物を含んでもよい。また、上記の被覆層は一層でも、二層以上からなる複合層でもよい。

【0049】上記被覆層を構成する合金としては、例えば、Cu-Zn、Ni-Zn、Ni-Sn、Ni-Cu、Pd-P、Ni-P、Zn-Mo、Ni-Co-Mo、Sn-Zn、Zn-W、Zn-Cr、Cr-Mo、Co-Mo、In-Zn等がある。なお、Cuを含む合金の場合のCu含有率は1~95重量%、好ましくは6

ン、ビニルトリアセトキシシラン等があり、これらの1種以上を用いることができる。

【0055】なお、シランカップリング剤において、官能基Qとケイ素原子とを結合する結合基Rの大きさと化学構造は接着力にほとんど影響しないが、Rの炭素数は2～30が好ましい。シランカップリング剤は溶解性をはじめ作業性、接着剤との反応性等により選択される。

【0056】また、このほかシランカップリング剤プライマとして市販されているものを用いることもできる。このようなものには、X-12-413、X-12-414（信越化学工業）、AP-133、Y-5106、Y-5254、APZ-6601（日本ユニカー）などがある。

【００５７】上記シランカップリング剤またはプライマの添加方法には表面塗布法と内部添加法がある。表面塗布法では、シランカップリング剤またはプライマを水または有機溶剤に溶かして銅箔表面に塗布、乾燥（８０～１２０℃）する。水または有機溶剤に対し０．０１～５重量％使用するのが好ましい。

20 【0058】内部添加法ではシランカップリング剤または  
はプライマを接着剤の調製に際して過酸化物、充填剤等  
と共に過酸化物硬化性樹脂に添加混合する。この方法で  
は、樹脂に対し1〜5重量%の添加が好ましい。

【0059】また、前記一般式〔2〕で示されるチオール系カップリング剤は、2個以上のチオール基を分子内に有する化合物で、チオール基の他に過酸化物硬化性樹脂と結合する官能基を有していてもよい。反応性の点からは、チオール基がトリアジン環に直接結合した構造のものが好ましい。脂肪族炭化水素に結合するチオール基は反応性に富むために保存安定性に問題があり、芳香族環においては複数のチオール基を導入することが難しく、また、著しく高価なものとなるためあまり好ましくない。

【0060】このようなチオール系カップリング剤としては、例えば、2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-メチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-エチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-プロピルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-イソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ブチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-イソブチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ジエチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ジプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ジイソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-



アリルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ジアリルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-フェニルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-p-トリルアミノ-1,3,5-トリアジン、N,N'-ビス(2,4-ジメルカプト-1,3,5-トリアジニル)エチレンジアミン、2,4-ジメルカプト-6-ヒドロキシエチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-アクリロイルアミノ-1,3,5-トリアジン等がある。なお、以上の化合物の代わりに、これらのモノナトリウム塩またはモノカリウム塩などの金属塩を用いてもよい。

【0061】これらのチオール系カップリング剤は、シランカップリングと同様に使用される。これらに大きな優劣はないが、チオール系カップリング剤は金属そのもの、即ち、銅または各種金属、合金による被覆層、シランカップリング剤は防錆被覆層として用いられるクロメート処理などの金属酸化物、水酸化物、水和物を含む被覆層との接着に適している。

【0062】過酸化物硬化性樹脂組成物に用いる過酸化物としては、プレス温度で熱分解によりラジカルを発生する有機化合物を用いる。発生したラジカルにより分子間が架橋され三次元化することにより不溶不融の硬化物となる。

【0063】好ましい過酸化物は、1分間でその半量が分解する温度(1分間半減温度)が150~180℃のものであり、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン、ベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロルジベンゾイルペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、1,1-ビス-t-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4'-ビス-t-ブチルペルオキシバレート、ジ-(t-ブチルペルオキシ)-m-ジイソプロピルベンゼン等があり、過酸化物硬化性樹脂100重量部に対して、1~5重量部加えればよい。

【0064】接着剤となる過酸化物硬化性樹脂組成物には、上記過酸化物によって硬化する樹脂を用いる。これらの樹脂としては、例えば、天然ゴム(NR)、イソブレンゴム(IR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム、シス-1,4結合型ブタジエンゴム、シンジオタクチック-1,2結合型ポリブタジエン、エチレンプロピレンコポリマ(EPDM)、エチレンプロピレンジエンターポリマ(EPDM)、エチレンブテンコポリマ(EBM)、エチレンブテンレンジエンターポリマ(EBDM)、プロピレンブテンコポリマ(PBM)、プロピレンブテンレンジエンターポリマ(PBDM)、ブタジエンアクリロニトリルゴム(NBR)、水素化ニトリルゴム、クロロ

ブレンゴム(CR)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、ウレタンゴム(U)、多硫化ゴム(T)、シリコンゴム(Q)、フッ素ゴム(FKM)、四フッ化エチレンとプロピレンとのコポリマ、アクリルゴム(ACM)、エビクロルヒドリンホモポリマ(CO)、エビクロルヒドリンとエチレンオキシドとのコポリマ(ECO)、エビクロルヒドリン-アリルグリシジルエーテルコポリマ、プロピレンオキサライド-アリルグリシジルエーテルコポリマ、プロピレンオキサライド-エビクロルヒドリン-アリルグリシジルエーテルターポリマ、エチレンアクリルゴム、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等に基づく不飽和結合を有する不飽和ポリエステル樹脂、アクリロイル基、メタクリロイル基等に基づく不飽和結合を有するエポキシ-アクリレート樹脂、ウレタン-アクリレート樹脂、ポリエーテル-アクリレート樹脂、多価アルコール-アクリレート樹脂、アルキッド-アクリレート樹脂、ポリエステル-アクリレート樹脂、スピロアセタール-アクリレート樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ジアリルテトラブROMフタレート樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂、ポリエー-ポリチオール樹脂等がある。これらの樹脂は1種以上用いることができる。

【0065】また、各種液状ゴム、例えば、各種液状ポリブタジエン、液状スチレンブタジエンゴム、液状アクリロニトリルブタジエンゴム、液状クロロブレンゴム、液状イソブレンゴム、ジシクロペンタジエン系炭化水素樹脂やポリノルボルネンも使用できる。

【0066】更に、モノマも添加使用できる。例えば、N,N'-m-フェニレンビスイミド等の各種マレイミド化合物、トリアリルイソシアヌレート、トリメタクリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリスエポキシプロピルイソシアヌレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-m-フェニレンビスアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、3-クロロ2-オキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0067】上記の化合物中、熱安定性の面からポリエチレン、エチレン-α-オレフィンコポリマ、エチレン-α-オレフィンレンジエンターポリマが好ましい。

【0068】ポリエチレン、エチレン-α-オレフィンコポリマには不飽和結合がほとんど存在しないので、必要に応じて前記の各種液状ゴムや架橋性モノマのように適切な不飽和結合を有するモノマ、オリゴマ、ポリマを共架橋剤として配合することにより硬化性を改善することができる。これらの配合量は上記ポリマ100重量部に対して0.1~50重量部である。

【0069】エチレン-α-オレフィンレンジエンターポリ

マはジェンに基づく不飽和結合を分子内に含むので過酸化合物により容易に硬化するが、同様に適切な不飽和結合を有するモノマ、オリゴマ、ポリマを共架橋剤として添加することができる。

【0070】エチレン- $\alpha$ -オレフィンジエンターポリマにはエチレンプロピレンジエンターポリマ (EPDM)、エチレンブテンジエンターポリマ (EBDM) 等がある。EPDM、EBDMは共に絶縁性に優れ、特に耐コロナ性、耐トラッキング性が優れている点からも本発明の接着剤に適している。

【0071】EPDMとしては、JIS-K-6300で規定するムーニー粘度ML1+4 (100℃) が5~110、エチレン含量が45~85重量%、ジェン含量が2~25重量%のものが好ましい。ジェン成分としてはジシクロペンタジェン (DCPD)、1,4-ヘキサジェン、エチリデンノルボルネン (ENB) 等が使用できるが、DCPDとENBが好ましい。

【0072】EBDMとしては、ムーニー粘度ML1+4 (100℃) が1~50、メルトフローレート (190℃) 1.5~25、エチレン含量が55~95重量%、ジェン含量が2~35重量%が好ましい。なお、EPDMと同様にジェン成分としてはDCPD、1,4-ヘキサジェン、ENB等が使用できるが、DCPDとENBが好ましい。

【0073】本発明で用いられる接着剤は、積層基材との接着性の改良を目的とし、高分子物質、または、高分子物質からなる相溶化剤や改質剤を配合することができる。

【0074】例えば、ビスフェノールA系、ビスフェノールF系、ノボラック系、臭素化ビスフェノールA系、臭素化ノボラック系、脂環式系等の各種エポキシ樹脂、シアン酸エステル系樹脂、クマロン-インデン樹脂、水素添加ロジン、ロジンエステル、ロジン変性マレイン酸樹脂等のロジンとその誘導体、石油樹脂、メラミン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、重合可能な官能基をもつ高分子量モノマ、該高分子量モノマと低分子量モノマとのグラフトコポリマ、グリシジルメタクリレートとエチレンとの共重合体およびビニルアセテートとのターポリマ、ポリオレフィンとコポリエステル組成物、無水マレイン酸変性ポリオレフィン組成物、プロピレンオキサライド・エビクロルヒドリン・アリルグリシジルエーテルターポリマ等のポリエーテル系ゴム、プロピレンオキサライドゴム、多硫化ゴム、フッ素ゴム、四フッ化エチレンプロピレンゴム、クロルスルホン化ポリエチレンゴム、エチレンアクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、IPN (相互侵入高分子網目) を形成するブレンドエラストマ、例えば、ポリスチレン/ポリブチレンIPN、フェノール樹脂やエポキシ樹脂と液状ゴムやアクリルゴムとのIPN、架橋したシリコン

ゴム、エチレンアクリルゴム、ニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム等のエラストマラテックスを含有するエポキシ樹脂のIPN等が用いられる。

【0075】重合可能な官能基を末端に持つ高分子量モノマとしては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、シリコン等の高分子の末端にカルボキシル基、メタクリロイル基、ヒドロキシアルキル基、エポキシ基等の官能基を有しているものが好適に用いられる。上記高分子モノマとグラフト共重合する低分子量モノマとしてはアクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、ビニルピリジン等のビニルモノマが好適に用いられる。

【0076】上記相溶化剤または改質剤の添加割合は接着剤100重量部に対して、通常、1~60重量部、好ましくは5~30重量部である。これらの添加により、銅箔と積層基材とを強固に接着することができる。

【0077】また、チタン系、アルミキレート系の各種カップリング剤から選ばれる1種以上の化合物や界面活性剤の1重量部以下を添加できる。

【0078】本発明の接着剤は、フィルム型、シート型、水溶液型、エマルジョン型、溶剤型等いずれの形態でも使用可能である。フィルム型、シート型の場合には銅箔と積層基材との積層時に供給してもよいし、予め銅箔または積層基材にラミネートしておいてもよい。水溶液型、エマルジョン型、溶剤型の場合には銅箔または積層基材上に塗布、乾燥して接着剤を形成する。

【0079】積層基材としては、紙基材フェノール樹脂、紙基材エポキシ樹脂、紙基材ポリエステル樹脂、ガラス布基材エポキシ樹脂、ガラス布基材ポリイミド樹脂、ガラス布基材フッ素樹脂、ガラス布基材エポキシ変性ビスマレイミド樹脂、ガラス布基材変性シアン酸エステル樹脂、アラミド繊維布基材ポリイミド、アラミド繊維布基材シアン酸エステル樹脂、アラミド繊維布基材エポキシ樹脂、アラミド繊維布基材低誘電率樹脂、アラミド繊維布基材フッ素樹脂等の各種プリプレグがある。

【0080】また、異種のプリプレグを用いて銅張積層板を構成することも一般的に行われており、例えば、芯材に紙またはガラス不織布基材エポキシ樹脂を用い、その両面にガラス布基材エポキシ樹脂を配したものが、一般にコンポジット銅張積層板として知られている。

【0081】なお、エポキシ系樹脂、シアン酸エステル系樹脂、ポリイミド系樹脂等では基本分子構造中に架橋可能な不飽和結合を含有させることも可能である。また、不飽和結合を含有し、前記樹脂と相溶性のよいポリマを混合して用いることも可能である。このような樹脂に過酸化合物を添加した樹脂組成物を使用した積層基材は本発明の接着剤と同等の機能を有するので、銅箔と強固に接着し、接着剤は不要である。

【0082】また、積層基材がポリエステルフィルムまたはポリイミドフィルム等の薄いフィルムであってもよい。さらに、アルミニウム板や銅板、あるいはその表面に絶縁用の樹脂を形成したものも使用できる。

【0083】また、必要に応じ、各種アミン-ケトン系、各種芳香族第2級アミン系、各種フェノール系、各種ポリフェノール系、各種ベンツイミダゾール系、各種ジチオカルバミン酸塩系、各種チオウレア系、亜磷酸系、有機チオ酸系、ワックス系等の老化防止剤等も添加される。老化防止剤の含有量は前記接着剤100重量部

に対し、0.01〜5重量部配合するのが好ましい。  
【0084】本発明の効果を損なわない範囲において、フィラとしてアルミナ、アタパルジャイト、カオリンクレー、カーボンブラック、グラファイト、微粉けい酸、けい酸カルシウム、けい藻土、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、スレート粉、セリナイト、石英粉、含水シリカ、溶融シリカ、ボロンナイトライド、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、長石粉、二酸化モリブデン、バライト、蛭石、ホワイティング、マイカ、ロウ石クレー、石膏等の無機系充填剤、あるいはフェノール樹脂マイクロバルン、ポリイミドマイクロバルン、木粉、有機繊維粉等の有機充填剤を添加することができる。

【0085】また、炭素繊維、金属繊維、ウスカ、ホウ素繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、ポリエステル繊維、ビニロン繊維、ポリアミド繊維を使用することができる。これらはフィラメント、フィラメントヤーン、チョップドファイバ、ステーブルファイバ、バルブ、スパナイズドヤーン、クロス、不織布等の形態で積層基材中に配してもよい。

【0086】また、各種顔料、石油系のパラフィン系油、ナフテン系油、芳香族系油等の軟化剤、更に、水酸化アルミニウム、水和石膏、ほう酸亜鉛、明ばん石、赤燐粉末、ハロゲン化有機化合物と三酸化アンチモンの混合物等の難燃剤を添加することができる。

【0087】本発明の銅張積層板は、シランカップリング剤やチオール系カップリング剤により形成された銅箔の接着性下地の表面に、接着剤により積層基材が接着されているか、または、接着剤を兼ねた積層基材が接着されている構造を有するものであれば、その層構成は特に限定しない。

【0088】また、絶縁基板中に導体回路が形成されていてもよい。この導体回路は本発明で使用される銅箔から形成されたものでも、従来の方法による銅箔であってもよい。

【0089】更にまた、銅張積層板にはステンレス箔、アルミニウム箔、ニッケル箔等の抵抗層が設けられていてもよく、上記抵抗層は本発明で用いられる接着方式を用いて絶縁層に積層接着されたものであってもよい。その他、シリコン基板、ガリウム系基板、ガラス基板、セ

ラミック基板、ベリリヤ、黒鉛、ボロンナイトライド、紙類等からなる絶縁基板、または、鉄板（けい素鋼板、ステンレス板）、アルミニウム板、チタン板等の金属基板も絶縁層を形成して使用できる。

【0090】前記の積層接着の条件は、通常、100〜250℃、1〜30MPa、5〜90分間の条件から選択するのがよいが、これに限定されるものではない。

【0091】本発明による接着力は、銅箔が破壊するほど強固なものである。即ち、シランカップリング剤またはチオール系カップリング剤で処理した銅箔と積層基材とを本発明の接着剤を用いて接着することにより、引剥し強さで5kN/m以上にも達する強力な接着力が得られる。本発明で接着剤として用いる樹脂は、機械的強度が大きく、かつ、伸びの大きな強靱な樹脂であり、外力による変形に追従し得る接着界面が実現された結果、このような強力な接着力が得られるのである。

【0092】本発明により各種用途の銅張積層板、プリント回路板、多層プリント回路板を提供することができる。

【0093】

【作用】本発明において、銅箔と積層基材とを強固に接着しているのは、一種類の材料によるのではなく、銅箔、シランカップリング剤またはチオール系カップリング剤、接着剤の過酸化物硬化性樹脂組成物による相乗効果によるものである。

【0094】シランカップリング剤またはチオール系カップリング剤は、銅箔と反応して接着性下地を形成する。この下地と接着剤を構成する過酸化物硬化性樹脂組成物とが化学結合を形成することにより強力な接着力が得られる。これによって、未粗化箔や圧延銅箔に対しても強力な接着力を付与することができるので、銅箔の粗化を特に必要としない。その結果、製造工程が短縮でき、銅箔製造の歩留まりも向上できる。

【0095】また、プリント回路板のエッチングによる回路形成時の粗化粒子による銅残りがなくなり、プリント板製造の歩留まり向上に寄与することができる。

【0096】また、接着剤を塗布する場合にも銅箔の平滑面上に塗布できるので塗膜の厚さを従来の1/2〜1/5に低減できる。さらに、銅箔の平滑化に伴い、異物の付着、製造時のしわやカールの発生が少なくなり、使い勝手がよく、高品質の銅箔を提供できる。

【0097】プリント回路板のエッチングによる回路形成における限界線幅は、従来の銅箔の100μm幅に対して、20μm幅（18μm厚）も可能で、プリント回路板のファインパターン化に大きく寄与できる。

【0098】さらに、本発明の過酸化物硬化性樹脂は、本質的に絶縁性が優れ、低誘電率であり、耐トラッキング性にも優れている。特に、表裏共に平滑な面を有する圧延銅箔を用いた銅張積層板は、高周波信号の波形歪が小さく、高周波用回路板として最適である。

【0099】

【実施例】まず、使用する接着剤の製造例について説明する。

【0100】〔製造例 1〕エチレンブテンジエンターポリマ（三井石油化学工業製、品番：K-9720）をベースポリマとし、表2の配合に従って過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤イを作製した。

【0101】上記ベースポリマ32重量部を90℃に設定した内容積50mlのミキサー中において30rpmで混練した。ペレット状の樹脂が溶融して塊状となったところで、フィラとして含水シリカ（日本シリカ工業製、品番：Nipsil VN3）8重量部を徐々に添加し、透明感のある均一な塊状とした。ここまでの作業に混練開始から7分間を要した。

【0102】さらに過酸化物として $\alpha, \alpha'$ -ビス(4-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン（日本油脂製：パーブチルP）0.32重量部を添加して、3分間混練した。得られた透明感のある白色の塊状物をステンレス製鏡板に挟み、厚さ2mm程度の板状にプレスした。さらに、120℃に設定した二本ロール圧延機で圧\*20

\*延してフィルム状の接着剤イを得た。

【0103】なお、接着剤の厚さは、以下の製造例とおし全て50 $\mu$ mとした。

【0104】〔製造例 2~7〕表2の配合に従ってフィルム状の接着剤ロ〜トを製造例1と同様にして製造した。

【0105】〔製造例 8~11〕表2の配合に従って、トリアリルイソシアヌレート（日本化成製：TAIC）を用いた他は製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤チ〜ルを製造した。但し、TAICはフィラであるNipsil VN3の8重量部に混合して加えた。

【0106】〔製造例 12~17〕表2の配合に従って、TAICの代わりに液状ポリブタジエン（日本曹達製：Nisso-PB B-3000）を用いた他は製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤ヲ〜レを製造した。但し、Nisso-PB B-3000はフィラのNipsil VN3の8重量部に混合して加えた。

【0107】

【表2】

表 2

（単位：重量部）

製造例 No.	製造した 接着剤	樹脂 エチレンブ テンジエン ターポリマ	フィラ 含水 シリカ	共 架 結 剤 トリアリル イソシアヌ レート	液状ポリブ タジエン	パーブチル P	過 酸 化 物 バーヘキシ ン25B	物 バーヘキシ ン25B
1	接着剤 イ	32	8	—	—	0.32	—	—
2	接着剤 ロ	32	8	—	—	0.96	—	—
3	接着剤 ハ	32	8	—	—	—	0.32	—
4	接着剤 ニ	32	8	—	—	—	0.96	—
5	接着剤 ホ	32	8	—	—	—	—	0.32
6	接着剤 ヘ	32	8	—	—	—	—	0.96
7	接着剤 ト	32	8	—	—	—	—	—
8	接着剤 チ	32	8	0.32	—	0.32	—	—
9	接着剤 リ	32	8	0.32	—	0.96	—	—
10	接着剤 ス	32	8	0.96	—	0.32	—	—
11	接着剤 ル	32	8	0.96	—	0.96	—	—
12	接着剤 ヲ	32	8	—	3.2	—	—	0.32
13	接着剤 ワ	32	8	—	3.2	—	—	0.96
14	接着剤 カ	32	8	—	6.4	—	—	0.32
15	接着剤 コ	32	8	—	6.4	—	—	0.96
16	接着剤 タ	32	8	—	6.4	0.32	—	—
17	接着剤 レ	32	8	—	6.4	0.96	—	—

エチレンブテンジエンターポリマ：K9720、三井石油化学工業製

トリアリルイソシアヌレート：TAIC、日本化成製 液状ポリブタジエン：B-3000、日本曹達製

含水シリカ：Nipsil VN3、日本シリカ工業製

パーブチルP：日本油脂製 バーヘキシン25B：日本油脂製

【0108】〔製造例 18〕表3の配合に従って、K-9720の代わりにエチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマ（三井石油化学工業製、品番：タフマーA-4085）を用いた他は製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤ソを得た。

【0109】〔製造例 19〕パーブチルPを0.96重量部用いた他は製造例18と同様にしてフィルム状の

接着剤ツを得た。

【0110】〔製造例 20~29〕K-9720の代わりにタフマーA-4085を用いた他は、製造例8~7と同様にしてフィルム状の接着剤ネ〜ヤを得た。

【0111】

【表3】

(単位:重量部)

製造例 No.	製造した 接 着 剤	樹 脂		共 架 橋 剤	過 酸 化 物	
		エチレン- α-オレフ インコポリマ	フイラ 含 水 シリカ		液状ポリブ タジエン	パーブチル P
18	接着剤 ソ	32	8	—	—	0.32
19	接着剤 ツ	32	8	—	—	0.96
20	接着剤 ネ	32	8	0.32	—	0.32
21	接着剤 ナ	32	8	0.32	—	0.96
22	接着剤 ラ	32	8	0.96	—	0.32
23	接着剤 ム	32	8	0.96	—	0.96
24	接着剤 ウ	32	8	—	3.2	—
25	接着剤 キ	32	8	—	3.2	—
26	接着剤 ノ	32	8	—	6.4	—
27	接着剤 オ	32	8	—	6.4	—
28	接着剤 ク	32	8	—	6.4	0.32
29	接着剤 ヤ	32	8	—	6.4	0.96

エチレン-α-オレフィンコポリマ:タフマーA-4085, 三井石油化学工業製

トリアリルイソシアヌレート:TAIC, 日本化成製

液状ポリブタジエン:B-3000(数平均分子量:約3000), 日本曹達製

含水シリカ:Nipsil VN3, 日本シリカ工業製

パーブチルP:日本油脂製 パーヘキシン25B:日本油脂製

【0112】〔製造例 30〕表4に従ってK-972  
0の代わりにエチレンプロピレンジエンターポリマ(三  
井石油化学製:三井EPT3045)を用いた他は、製  
造例1と同様にしてフィルム状の接着剤マを得た。

【0113】〔製造例 31〕表4に従ってK-972  
0の代わりにシンジオタクチック-1,2-ポリブタジ  
エン(日本合成ゴム製:JSR RB830)を用いた  
他は、製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤ケ  
を得た。

【0114】〔製造例 32〕表4に従ってK-972  
0の代わりにスチレンブタジエンゴム(日本合成ゴム  
製:JSR1502)を用いた他は、製造例1と同様に  
してフィルム状の接着剤フを得た。

【0115】〔製造例 33〕表4に従ってK-972\*

\*0の代わりにニトリルブタジエンゴム(日本ゼオン製:  
T4632)を用いた他は、製造例1と同様にしてフィ  
ルム状の接着剤コを得た。

【0116】〔製造例 34〕表4に従ってK-972  
0の代わりにポリブタジエンゴム(日本ゼオン製:BR  
1220)を用いた他は、製造例1と同様にしてフィ  
ルム状の接着剤エを得た。

【0117】〔製造例 35〕表4に従ってK-972  
0の代わりにポリイソブレンゴム(クラレ製:クラブレ  
ンIR-10)を用いた他は、製造例1と同様にしてフ  
ィルム状の接着剤テを得た。

【0118】

〔表4〕

表 4

(単位:重量部)

製造例 No.	製造した 接 着 剤	樹 脂		フ イ ラ 含水シリカ	過酸化物 パーブチルP
		種 類	量		
30	接着剤 マ	エチレンプロピレンジエンターポリマ	32	8	0.32
31	接着剤 ケ	1,2-ポリブタジエン	32	8	0.32
32	接着剤 フ	スチレンブタジエンゴム	32	8	0.32
33	接着剤 コ	ニトリルブタジエンゴム	32	8	0.32
34	接着剤 エ	ポリブタジエンゴム	32	8	0.32
35	接着剤 テ	ポリイソブレンゴム	32	8	0.32

エチレンプロピレンジエンターポリマ:三井EPT3045, 三井石油化学工業製

1,2-ポリブタジエン:JSR RB830, 日本合成ゴム製

(シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン)

スチレンブタジエンゴム(SBR):JSR1502, 日本合成ゴム製

ニトリルブタジエンゴム(NBR):T4632, 日本合成ゴム製

ポリブタジエンゴム(BR):BR1220, 日本ゼオン製

ポリイソブレンゴム(IR):クラブレンIR-10, クラレ製

【0119】〔製造例 36〕表5に従ってTAICの  
代わり2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジ  
ン(三協化成製:ジスネット-F)0.32重量部を用  
いた他は、製造例8と同様にしてフィルム状の接着剤ア  
を得た。

【0120】〔製造例 37〕パーブチルPを0.96  
重量部用いた他は、製造例36と同様にしてフィルム状  
の接着剤サを得た。

【0121】〔製造例 38〕パーブチルPの代わりに  
50 パーヘキシン25Bを用いた他は、製造例36と同様に

してフィルム状の接着剤キを得た。

【0122】〔製造例 39〕パーブチルPの代わりにパーヘキシン25Bを用いた他は、製造例37と同様にしてフィルム状の接着剤ユを得た。

【0123】〔製造例 40〕ジスネット-Fの代わりにジスネット-DB〔三協化成製：6-ジ(n-ブチル)アミノ-2,4-ジメルカプト-1,3,5-トリアジン〕0.35重量部を用いた他は製造例36と同様にしてフィルム状の接着剤メを得た。

【0124】〔製造例 41〕ジスネット-Fの代わりにジスネット-DBを用いた他は製造例37と同様にしてフィルム状の接着剤ミを得た。

【0125】〔製造例 42〕ジスネット-Fの代わりにジスネット-DBを用いた他は製造例38と同様にし\*

表 5

\*てフィルム状の接着剤シを得た。

【0126】〔製造例 43〕ジスネット-Fの代わりにジスネット-DBを用いた他は製造例39と同様にしてフィルム状の接着剤エを得た。

【0127】〔製造例 44〕パーブチルPを用いなかった他は製造例36と同様にしてフィルム状の接着剤ヒを得た。

【0128】〔製造例 45〕ジスネット-Fの代わりにシランカップリング剤であるS-330を用いた他は製造例36と同様にしてフィルム状の接着剤モを得た。

【0129】

【表5】

(単位：重量部)

製造例 No.	製造した 接 着 剤	樹 脂	フィラ	チオール系 カップリング剤		シランカッ プリング剤	過 酸 化 物	
		エチレンブ テンジエン ターポリマ	含 水 シリカ	ジスネット -F	ジスネット -DB	S-330	パーブチル P	パーヘキ シン25B
36	接着剤 ア	32	8	0.32	—	—	0.32	—
37	接着剤 サ	32	8	0.32	—	—	0.96	—
38	接着剤 キ	32	8	0.32	—	—	—	0.32
39	接着剤 ユ	32	8	0.32	—	—	—	0.96
40	接着剤 メ	32	8	—	0.32	—	0.32	—
41	接着剤 ミ	32	8	—	0.32	—	0.96	—
42	接着剤 シ	32	8	—	0.32	—	—	0.32
43	接着剤 エ	32	8	—	0.32	—	—	0.96
44	接着剤 ヒ	32	8	0.32	—	—	—	—
45	接着剤 モ	32	8	—	—	1.6	0.96	—

エチレンブテンジエンターポリマ：K9720、三井石油化学工業製

含水シリカ：Nipsil VN3、日本シリカ工業製

パーブチルP：日本油脂製 パーヘキシン25B：日本油脂製

ジスネット-F：2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジン、三協化成製

ジスネット-DB：6-ジ(n-ブチル)アミノ-2,4-ジメルカプト-1,3,5-トリアジン三協化成製

S-330：γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、チッソ石油化学製

【0130】次に、使用する銅箔の製造例について説明する。

【0131】〔製造例 46〕表6に従って銅箔Aを作製した。硫酸銅水溶液の電気分解により銅をチタン製回転陰極上に析出させ、厚さ35μmの未粗化箔を作製した。次いで、これらの未粗化箔のM面に銅の微細な粒子(粗化粒子)を析出させる粗化処理を行い、粗化箔を得た。なお、粗化粒子の析出は硫酸銅水溶液を限界電流密度以上で電気分解して行なった。

【0132】以上の作業は実機を用いて行い、M面の表面粗さは未粗化箔が1.0、粗化箔は1.6であった。

【0133】上記粗化箔を10cm×12cmに整形し、室温で6N塩酸に1分間浸漬して表面の酸化物を除去、流水で十分に洗浄したものを直ちにクロメート処理を行った。重クロム酸ナトリウム水合物2.2gを純水1リットルに溶解して調製した処理液中で、M面を陽極に向けて電流密度0.15A/dm<sup>2</sup>で4秒間、室温で電気分解した。流水で十分洗浄した後、直ちにシランカッ

プリング剤処理を行った。

【0134】シランカップリング剤(チッソ石油化学製：S-330)1gを純水1リットルに溶解して調製した処理液に室温で10秒間浸漬し、60℃の熱風で1分間乾燥した。

【0135】上記の処理を行った粗化箔は10cm×5cmの大きさに整形した。

【0136】〔製造例 47〕シランカップリング剤処理を行わなかった他は製造例46と同様にして銅箔Bを作製した。

【0137】〔製造例 48〕銅箔として未粗化箔を用いた他は製造例46と同様にして銅箔Cを作製した。

【0138】〔製造例 49〕シランカップリング剤としてγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(チッソ石油化学製：S-810)を用いた他は製造例48と同様にして銅箔Dを作製した。

【0139】〔製造例 50〕シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(チ

ッ石油化学製：S-510）を用いた他は製造例48と同様にして銅箔Eを作製した。

【0140】〔製造例 51〕シランカップリング剤としてビニルトリメトキシシラン（チッソ石油化学製：S-210）を用いた他は製造例48と同様にして銅箔Fを作製した。

【0141】〔製造例 52〕シランカップリング剤を用いなかった他は製造例48と同様にして銅箔Gを作製した。

【0142】〔製造例 53〕M面の代わりに未粗化箔のS面に対してクロメート処理とシランカップリング剤とを行った他は製造例46と同様にして銅箔Hを作製した。なお、S面の表面粗さは0.3であった。

【0143】〔製造例 54〕クロメート処理を行う前にS面にNi-Mo-Coめっきを行った他は製造例53と同様にして銅箔Iを得た。なお、Ni-Mo-Coめっきは、硫酸ニッケル、硫酸モリブデン、硫酸コバルトからなるめっき液を調製し、3.5A/dm<sup>2</sup>の電流密度で4秒間めっきして行った。

【0144】Cu-Znめっきはシアン化銅、シアン化亜鉛なるめっき液を作製し、0.5A/dm<sup>2</sup>の電流密度で30秒間めっきした。

【0145】〔製造例 55〕クロメート処理を行う前にS面にCu-Znめっきを行った他は製造例53と同様にして銅箔Jを得た。なお、Cu-Znめっきはシア＊

表 6

＊シアン化銅、シアン化亜鉛からなるめっき液を調製し、0.5A/dm<sup>2</sup>の電流密度で30秒間めっきした。

【0146】〔製造例 56〕シランカップリング剤を用いなかった他は製造例53と同様にして銅箔Kを得た。

【0147】〔製造例 57〕厚さ18μmの未粗化箔と粗化箔を製造例46と同様にして製造した。未粗化箔の表面粗さは0.6、粗化箔の表面粗さは1.2であった。未粗化箔のM面に製造例47と同様にしてクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行い、銅箔Lを作製した。

【0148】〔製造例 58〕シランカップリング剤を用いなかった他は製造例57と同様にして銅箔Mを得た。

【0149】〔製造例 59〕厚さ18μmの未粗化箔のS面に製造例53と同様にしてクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行い、銅箔Nを得た。

【0150】〔製造例 60〕厚さ18μmの粗化箔のM面に製造例53と同様にしてクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行い、銅箔Oを得た。

【0151】〔製造例 61〕シランカップリング剤を用いなかった他は製造例60と同様にして銅箔Pを得た。

【0152】

【表6】

製造例 No.	製造した 銅 箔	使用した銅箔		処理面	合 金 層	使用した シランカッ プリング剤
		厚 さ (μm)	種 類			
46	銅箔 A	35	粗化箔	M面	—	S-330
47	銅箔 B	35	粗化箔	M面	—	—
48	銅箔 C	35	未粗化箔	M面	—	S-330
49	銅箔 D	35	未粗化箔	M面	—	S-810
50	銅箔 E	35	未粗化箔	M面	—	S-510
51	銅箔 F	35	未粗化箔	M面	—	S-210
52	銅箔 G	35	未粗化箔	M面	—	—
53	銅箔 H	35	未粗化箔	S面	—	S-330
54	銅箔 I	35	未粗化箔	S面	Ni-Mo-Co	S-330
55	銅箔 J	35	未粗化箔	S面	Cu-Zn	S-330
56	銅箔 K	35	未粗化箔	S面	—	—
57	銅箔 L	18	未粗化箔	M面	—	S-330
58	銅箔 M	18	未粗化箔	M面	—	—
59	銅箔 N	18	未粗化箔	S面	—	S-330
60	銅箔 O	18	粗化箔	M面	—	S-330
61	銅箔 P	18	粗化箔	M面	—	—

S-210：ビニルトリメトキシシラン、チッソ石油化学製

S-330：γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、チッソ石油化学製

S-510：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、チッソ石油化学製

S-810：γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、チッソ石油化学製

【0153】〔製造例 62〕表7に従って銅箔Qを作製した。製造例58に用いた厚さ18μmの未粗化箔を10cm×12cmに整形し、室温で6N塩酸に1分間浸漬して表面の酸化物を除去、流水で十分に洗浄し、水分を試き取りメタノールですすいで、60℃の熱風で1分間乾燥した。

【0154】チオール系カップリング剤としてジスネット-Fの5gをテトラヒドロフラン（和光純薬製：試薬特級品）1リットルに溶解して調製した処理液に、上記の銅箔を室温で30秒間浸漬し、60℃の熱風で1分間乾燥した。

50 【0155】〔製造例 63〕チオール系カップリング

剤処理を行う前にNi-Pめっきを行った他は、製造例62と同様にして銅箔Rを得た。

【0156】なお、Ni-Pめっきは硫酸ニッケル、ホウ酸、亜りん酸からなるめっき液を調製し、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で30秒間行った。めっきは塩酸で表面の酸化物を除去した未粗化箔のS面に行った。めっき終了後、速やかにチオール系カップリング剤処理を行い銅箔Rを得た。

【0157】〔製造例64〕Ni-Pめっきの代わりにPdめっきを行った他は製造例63と同様にして銅箔Sを得た。Pdめっきは市販のめっき液（高純度化学製）を用い $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で30秒間行った。

【0158】〔製造例65〕ジスネット-Fの代わり\*

表 7

製造例 No.	製造した 銅箔	使用した銅箔		処理面	合金層	使用した チオール系 カップリング剤
		厚さ ( $\mu\text{m}$ )	種類			
62	銅箔 Q	18	未粗化箔	S面	—	ジスネット-F
63	銅箔 R	18	未粗化箔	S面	Ni-P	ジスネット-F
64	銅箔 S	18	未粗化箔	S面	Pd	ジスネット-F
65	銅箔 T	18	未粗化箔	S面	—	ジスネット-DB
66	銅箔 U	18	未粗化箔	S面	Ni-P	ジスネット-DB
67	銅箔 V	18	未粗化箔	S面	Pd	ジスネット-DB
68	銅箔 W	18	未粗化箔	S面	Ni-P	—

S-330：チッソ石油化学製 γ-アミノプロピルトリエタキシラン

ジスネット-F：三協化成製 2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジン

ジスネット-DB：三協化成製 6-ジ(n-ブチル)アミノ-2,4-ジメルカプト-1,3,5-トリアジン

【0163】〔従来例1〕M面にクロメート処理を行い、次いでシランカップリング剤のS-330による処理を行った厚さ $35\mu\text{m}$ の粗化箔（銅箔A）を用いて銅張積層板を作製した。

【0164】積層基材にはガラス布基材エポキシ樹脂ブリブレグ（日立化成工業製、商品名：E-67、厚さ $0.2\text{mm}$ ）を用いた。積層基材8枚と前記銅箔Aとを $168^\circ\text{C}$ 、 $5\text{MPa}$ で1時間プレスして一体化した。但し、銅箔AのM面が積層基材に面するようにした。

【0165】この銅張積層板の銅箔の引剥し強さをJIS-C6481に準じて測定した。引剥し強さは銅箔と積層基材との接着力の目安となる。銅張積層板の銅箔面を紙やすり（1000番）で研磨後、 $1\text{mm}$ 幅の銅箔以外の不要な銅箔を除去して試験片とした。なお、不要な銅箔の除去は、 $1\text{mm}$ 幅の接着テープをエッチングレジスト膜として塩化銅エッチング法により行った。

【0166】常態、塩酸浸漬後（濃度18%、室温、1時間浸漬）並びに加熱後（熱風乾燥機中、 $180^\circ\text{C}$ 、48時間放置）の各試験片について、引剥し強さの測定結果を表8に示す。

【0167】常態の引剥し強さは $2\text{kN}/\text{m}$ であった。なお、JIS規格（C6485）に定める規格値は $1.4\text{kN}/\text{m}$ であるが、市場で流通しているものは $2\text{kN}/\text{m}$ と大きくこの値を超えている。

【0168】〔従来例2〕シランカップリング剤処理を

\*にジスネット-DBを用いた他は製造例62と同様にして銅箔Tを得た。

【0159】〔製造例66〕ジスネット-Fの代わりにジスネット-DBを用いた他は製造例63と同様にして銅箔Uを得た。

【0160】〔製造例67〕ジスネット-Fの代わりにジスネット-DBを用いた他は製造例64と同様にして銅箔Vを得た。

【0161】〔製造例68〕ジスネット-Fを用いなかった他は製造例63と同様にして銅箔Wを得た。

【0162】

〔表7〕

行わない他は従来例1と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表8に示す。常態の引剥し強さは $1.4\text{kN}/\text{m}$ で、シランカップリング剤の効果は $0.6\text{kN}/\text{m}$ であった。

【0169】〔実施例1〕過酸化水素硬化性樹脂組成物からなる接着剤Iを用いた他は、従来例1と同様にして銅張積層板を作製した。なお、接着剤Iはエチレンジエンブテンターポリマをベースポリマとし、過酸化水素を含有することから、プレス時の高温でラジカル反応によりベースポリマが架橋、硬化する特性を有する。銅箔AのM面が接着剤Iに面するように銅箔A、接着剤I、積層基材を積層した。引剥し強さを表8に示す。なお、「剥離せず」は、銅箔と接着剤とが強力に接着していて引剥し強さを測定できないことを示す。

【0170】本発明者らの経験では、引剥し強さが $3\sim 4\text{kN}/\text{m}$ 程度の場合には銅箔の剥離は可能なので、「剥離せず」と記載した試験片の引剥し強さは $5\text{kN}/\text{m}$ 以上と推定される。

【0171】常態および加熱後の試験片で銅箔が接着剤から剥離せず、本発明のシランカップリング剤処理と過酸化水素硬化性樹脂組成物からなる接着剤を用いた銅張積層板は、従来のものに比べて飛躍的に接着力が向上していることが分かった。また、同じく塩酸浸漬後の試験片の引剥し強さは $5.1\text{kN}/\text{m}$ であった。

【0172】〔比較例1〕接着剤Iの代わりに接着剤



トを用いた他は実施例1と同様にして銅張積層板を作製した。接着剤トは過酸化物を含まないので、プレス時にベースポリマが架橋、硬化することがない。引剥し強さを表8に示す。過酸化物を含まず、接着剤のベースポリマが架橋しない場合には十分な接着力が得られなかった。

【0173】〔比較例 2〕シランカップリング剤処理を行わない他は実施例1と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表8に示す。シランカップリング剤\*

表 8

	銅 箔		接着フィルム	引剥し強さ (kN/m)			
		シランカ ップリン剤			過酸化物	常 態	塩酸浸漬 後 1)
実施例 1	銅箔A	S-330	イ	あ り	剥離せず	5.1	剥離せず
比較例 1	銅箔A	S-330	ト	な し	0.5	0.2	0.3
比較例 2	銅箔B	—	イ	あ り	0.6	0.5	0.2
従来例 1	銅箔A	S-330	—	—	2.0	1.9	1.3
従来例 2	銅箔B	—	—	—	1.4	1.3	1.0

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔: 厚さ35μmの粗化箔 接着面: M面

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂ブリアレグ

【0176】〔実施例 2〕M面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ35μmの未粗化箔（銅箔C）を用いた他は実施例1と同様にして銅張積層板を作製した。

【0177】なお、上記未粗化箔のM面の表面粗さは1.0であった。引剥し強さを表9に示す。

【0178】実施例1のものと同様に強い接着力を示した。本発明によれば未粗化箔と粗化箔とで接着力の差は認められない。

【0179】〔実施例 3〕シランカップリング剤としてS-330の代わりにS-810を用いた他は実施例2と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表9に示す。実施例2と同様に強い接着力を示した。

【0180】〔実施例 4〕シランカップリング剤としてS-330の代わりにS-510を用いた他は実施例2と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表※

表 9

	銅 箔		接着フィルム	引剥し強さ (kN/m)		
		シランカップリング剤		常 態	塩酸浸漬後 1)	加熱後 2)
実施例2	銅箔C	S-330	イ	剥離せず	4.8	剥離せず
実施例3	銅箔D	S-810	イ	剥離せず	剥離せず	剥離せず
実施例4	銅箔E	S-510	イ	剥離せず	剥離せず	1.7
実施例5	銅箔F	S-210	イ	剥離せず	剥離せず	剥離せず
比較例3	銅箔C	S-330	—	1.3	1.2	0.7

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔: 厚さ35μmの未粗化箔 接着面: M面 (シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂ブリアレグ

【0185】〔実施例 6〕S面にクロメート処理とシ

\* 処理がない場合には十分な接着力が得られなかった。

【0174】実施例1、比較例1、2から、実施例1の銅張積層板の強力な接着力は、シランカップリング剤により形成された接着性下地と過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤との相乗効果によることが明らかである。

【0175】

【表8】

※9に示す。実施例2と同様に強い接着力を示した。

【0181】〔実施例 5〕シランカップリング剤としてS-330の代わりにS-210を用いた他は実施例2と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表9に示す。実施例2と同様に強い接着力を示した。

【0182】〔比較例 3〕接着剤を用いない他は実施例2と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表9に示す。

【0183】接着剤を用いた場合に比べ接着力は弱く、JISに定める引剥し強さの規格値すら満足しないものであった。なお、従来例1との比較から、引剥し強さについての粗化の効果は0.7kN/mで、本発明の接着剤を用いない場合には粗化が不可欠ことが分かる。

【0184】

【表9】

ランカップリング処理とを施した厚さ35μmの未粗化

箔（銅箔H）を用いた他は、実施例2と同様にして銅張積層板を作製した。但し、S面が接着剤に面するようにした。引剥し強さを表10に示す。凹凸の少ないS面を用いても強い接着力が得られた。

【0186】〔実施例7〕クロメート処理とシランカップリング処理を行う前にNi-Mo-Coめっきを行った厚さ35 $\mu$ mの未粗化箔（銅箔I）を用いた他は実施例6と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表10に示す。実施例6と同様に強い接着力が得られた。

【0187】〔実施例8〕クロメート処理とシランカップリング処理を行う前にCu-Znめっきを行った厚\*

表 10

	銅 箔		接着フィルム	引剥し強さ (kN/m)		
		合 金 層		常 態	塩酸浸漬後 1)	加熱後 2)
実施例6	銅箔H	—	イ	剥離せず	2.0	1.6
実施例7	銅箔I	Ni-Mo-Co	イ	剥離せず	2.4	2.6
実施例8	銅箔J	Cu-Zn	イ	剥離せず	2.1	2.5
比較例4	銅箔H	—	—	0.9	0.9	0.7

1) 濃度18%, 室温, 1時間

2) 180℃, 48時間

銅 箔: 厚さ35 $\mu$ mの未粗化箔 接着面: S面 (シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ

【0191】〔従来例3〕積層基材に紙基材フェノール樹脂プリプレグ（日立化成工業製: 437F, 厚さ0.2mm）を用いて銅張積層板を作製した。なお、M面にクロメート処理とシランカップリング剤S-330処理を行った厚さ35 $\mu$ m粗化箔（銅箔A）のM面に、さらに、ブチラールフェノール樹脂系接着ワニス（日立化成ポリマー製: VP-67）を100 $\mu$ mの厚さに塗布し、室温で1時間乾燥後、120℃, 3分間加熱して用いた。その接着剤被膜厚さは27 $\mu$ mであった。

【0192】銅箔Aと積層基材とを168℃, 15MPaで1時間プレスして一体化した。但し、銅箔Aの接着剤塗布面が積層基材に面するようにした。これの引剥し強さを表11に示す。

【0193】常態の引剥し強さは2.1kN/mである。JIS-C6481に定める規格値は1.4kN/mであるが、市販汎用品は2.0kN/mと大きいもの ※

表 11

	接着フィルム	引剥し強さ (kN/m)		
		常 態	塩酸浸漬後 1)	加熱後 2)
実施例9	イ	2.3	2.1	1.7
比較例5	—	0.8	0.6	0.3
従来例3	*	2.1	1.9	1.6

\* 従来接着剤塗布

1) 濃度18%, 室温, 1時間

2) 180℃, 48時間

銅 箔A: 厚さ35 $\mu$ mの粗化箔 接着面: M面 (シランカップリング剤処理)

積層基材: 紙基材フェノール樹脂プリプレグ

\* 35 $\mu$ mの未粗化箔（銅箔J）を用いた他は実施例6と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表10に示す。実施例6と同様に強い接着力が得られた。

【0188】〔比較例4〕接着剤を用いない他は実施例6と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表10に示す。

【0189】接着剤を用いた場合に比べ接着力は弱く、JISに定める引剥し強さの規格値すら満足しないものであった。

10 【0190】

【表10】

※である。

【0194】〔実施例9〕ブチラールフェノール樹脂系接着ワニスの代わりに前記接着剤イを用いた他は、従来例3と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表11に示す。

【0195】常態の引剥し強さは2.3kN/m、塩酸浸漬後2.1kN/m、加熱後でも1.7kN/mと十分満足できる接着力を示した。

【0196】〔比較例5〕接着剤イを用いない他は、実施例9と同様にして紙基材銅張積層板を作製した。引剥し強さを表11に示す。接着剤イを用いた場合に比べ接着力は著しく弱く、JIS規格値を満足しないものであった。

【0197】

【表11】

【0198】〔実施例 10〕M面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ35 $\mu$ mの未粗化箔（銅箔C）を用いた他は実施例9と同様にして接着剤イを用いて銅張積層板を作製した。引剥し強さを表12に示す。未粗化箔を用いても粗化箔を用いた場合と同様に強い接着力が得られた。

【0199】〔実施例 11～15〕表12従って接着剤ロ～ヘを用いて実施例10と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表12に示す。過酸化物としてパーブチルP、パーヘキシン25Bのいずれを用いても強い接着力が得られた。

＊  
表 12

	接 着 フ ィ ル ム		引剥し強さ (kN/m)		
	種 類	量	常 態	塩酸浸漬後 1)	加熱後 2)
実施例 10	イ パーブチルP	1	2.1	1.8	1.0
実施例 11	ロ パーブチルP	3	剥離せず	1.6	1.0
実施例 12	ハ パーヘキサ25B	1	2.0	1.8	0.9
実施例 13	ニ パーヘキサ25B	3	1.8	1.6	0.9
実施例 14	ホ パーヘキシン25B	1	1.9	1.7	0.8
実施例 15	ヘ パーヘキシン25B	3	2.3	1.9	1.0
比較例 6	—	—	1.3	1.2	0.7

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 濃度18%、室温、1時間 2) 180℃、48時間

銅 箔C：厚さ35 $\mu$ mの未粗化箔 接着面：M面（シランカップリング剤処理）

積層基材：紙基材フェノール樹脂プリプレグ

【0203】〔実施例 16〕S面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを施した厚さ35 $\mu$ mの未粗化箔（銅箔H）を用いた他は、実施例10と同様にして銅張積層板を作製した。但し、S面が接着剤に面するようにした。引剥し強さを表13に示す。凹凸の少ないS面を用いているにもかかわらず、M面を凌駕する強い接着力が得られた。

＊  
表 13

	接 着 フ ィ ル ム	引剥し強さ (kN/m)		
		常 態	塩酸浸漬後 1)	加熱後 2)
実施例 16	イ	3.6	3.2	1.8
比較例 7	—	0.6	0.5	0.1

1) 濃度18%、室温、1時間 2) 180℃、48時間

銅 箔H：厚さ35 $\mu$ mの未粗化箔 接着面：S面（シランカップリング剤処理）

積層基材：紙基材フェノール樹脂プリプレグ

【0206】〔実施例 17〕S面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ18 $\mu$ mの未粗化箔（銅箔N）を用いた他は実施例1と同様にして銅張積層板を作製した。但し、S面が接着剤に面するようにした。引剥し強さを表14に示す。凹凸の少ないS面を用いても強い接着力が得られた。

【0207】〔実施例 18～28〕表14従って接着

＊【0200】〔比較例 6〕接着剤を用いない他は実施例10と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表12に示す。接着剤を用いた場合に比べ接着力は弱く、JIS規格値すら満足しないものであった。

【0201】なお、従来例3との比較から引剥し強さについての粗化の効果は0.8kN/mで、本発明の接着剤を用いない場合、即ち、従来のブチラールフェノール樹脂系接着剤を用いる接着方法では、粗化が不可欠であることが分かる。

【0202】

【表12】

＊【0204】〔比較例 7〕接着剤を用いない他は実施例16と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表13に示す。接着剤を用いたものに比べ接着力は著しく弱い。

【0205】

【表13】

剤ロ～レを用いた他は実施例17と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表14に示す。共架橋剤を含む接着剤チ～レを用いた場合、接着剤リを除き実施例17に比べて塩酸浸漬後、加熱後の引剥し強さが向上し、共架橋剤の効果があることが分かった。

【0208】

【表14】

表 14

実施例	接 着 フ ィ ル ム				引剥し強さ (kN/m)		
	共 架 橋 剤		過 酸 化 物		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
	種 類	量	種 類	量			
17	イ	—	—	—	1	剥離せず	1.7
18	ロ	—	—	—	3	剥離せず	1.9
19	チ	トリアリ	1	チルP	1	剥離せず	剥離せず
20	リ	ルイソシ	1	—	3	2.0	1.6
21	ヌ	アヌレー	3	—	1	剥離せず	剥離せず
22	ル	ト	3	—	3	剥離せず	剥離せず
23	ヲ	—	10	パーヘキ	1	剥離せず	剥離せず
24	ワ	—	10	シン25	3	剥離せず	剥離せず
25	カ	液状ポリ	20	B	1	剥離せず	剥離せず
26	コ	ブタジエ	20	—	3	剥離せず	剥離せず
27	タ	ン	20	パーブ	1	剥離せず	剥離せず
28	レ	—	20	チルP	3	剥離せず	剥離せず

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔N: 厚さ18μmの未粗化箔 接着面: S面(シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ

【0209】〔実施例 29～40〕エチレン-α-オレフィンコポリマ(三井石油化学工業製: タフマーA-4085)をベースポリマとする接着剤ソヘヤを用いた他は実施例17～28と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表15に示す。飽和の樹脂をベースポリマとして用いても、実施例17～28と同様に強い接\*

\*着力が得られた。また、実施例32を除いては、実施例19～28と同様に共架橋剤により塩酸浸漬後、加熱後の引剥し強さが向上することが分かった。

【0210】

【表15】

表 15

実施例	接 着 フ ィ ル ム				引剥し強さ (kN/m)		
	共 架 橋 剤		過 酸 化 物		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
	種 類	量	種 類	量			
29	ソ	—	—	—	1	剥離せず	1.9
30	ツ	—	—	—	3	剥離せず	1.8
31	ネ	トリアリ	1	チルP	1	剥離せず	剥離せず
32	ナ	ルイソシ	1	—	3	2.0	1.6
33	ラ	アヌレー	3	—	1	剥離せず	剥離せず
34	ム	ト	3	—	3	剥離せず	剥離せず
35	ウ	—	10	パーヘキ	1	剥離せず	剥離せず
36	キ	—	10	シン25	3	剥離せず	剥離せず
37	ノ	液状ポリ	20	B	1	剥離せず	剥離せず
38	オ	ブタジエ	20	—	3	剥離せず	剥離せず
39	ク	ン	20	パーブ	1	剥離せず	剥離せず
40	ヤ	—	20	チルP	3	剥離せず	剥離せず

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔N: 厚さ18μmの未粗化箔 接着面: S面(シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ

【0211】〔実施例 41〕M面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ18μmの未粗化箔(銅箔L)を用いた他は実施例2と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表16に示す。厚さ

35μmの未粗化箔(銅箔C)のM面と同様に強い接着力が得られた。

【0212】〔実施例 42～48〕接着剤イの代わりに接着剤ソヘヤを用いた他は実施例41と同様にして銅

張積層板を作製した。引剥し強さを表16に示す。いずれの接着剤を用いた場合も実施例41と同様に強い接着力が得られた。

\*  
表 16

実施例		接 着 フ ィ ル ム 樹 脂	引剥し強さ (kN/m)		
			常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
41	イ	エチレンブテンジエンターポリマ	剥離せず	4.8	剥離せず
42	ソ	エチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマ	剥離せず	4.2	2.1
43	マ	エチレンプロピレン ジエンターポリマ	剥離せず	4.8	2.6
44	ケ	シンジオタクチック 1,2-ポリブタジエン	剥離せず	3.8	2.4
45	フ	ステレンブタジエンゴム	剥離せず	2.3	1.2
46	コ	ニトリルブタジエンゴム	剥離せず	3.6	2.1
47	エ	ポリブタジエンゴム	3.4	3.2	1.2
48	テ	ポリイソプレングム	剥離せず	3.6	1.7

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔L: 厚さ18 $\mu$ mの未粗化箔 接着面: L面 (シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂グリブレグ

【0214】〔実施例 49～56〕S面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ18 $\mu$ mの未粗化箔 (銅箔N) を用いた他は実施例41～48と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表1※

表 17

実施例		接 着 剤 樹 脂	引剥し強さ (kN/m)		
			常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
49	イ	エチレンブテンジエンターポリマ	剥離せず	2.0	1.6
50	ソ	エチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマ	剥離せず	2.0	1.6
51	マ	エチレンプロピレン ジエンターポリマ	剥離せず	2.0	1.4
52	ケ	シンジオタクチック 1,2-ポリブタジエン	剥離せず	2.0	1.6
53	フ	ステレンブタジエンゴム	剥離せず	2.0	1.6
54	コ	ニトリルブタジエンゴム	剥離せず	2.0	1.6
55	エ	ポリブタジエンゴム	3.1	2.3	0.9
56	テ	ポリイソプレングム	3.6	2.0	1.6

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔N: 厚さ18 $\mu$ mの未粗化箔 接着面: S面 (シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂グリブレグ

【0216】〔実施例 57～67〕積層基材としてシアン酸エステル系化合物、ビスマレイミド系化合物およびエポキシ樹脂とがガラス布に含浸されたBTレジンプリブレグ (三菱ガス化学工業製、品番: CCL-H810、厚さ0.1mm) を用いて銅張積層板を作製した。【0217】銅箔はS面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ18 $\mu$ mの未粗化箔 (銅箔N) を用い、接着剤には実施例1と同じく接着剤イを用いた。BTレジンプリブレグは16枚用い、銅箔およ

び接着剤をその上に積層後、圧力1MPaで100℃、10分間プレスした後、プレス圧力を4MPaまで上昇すると共に185℃まで昇温し同温度で1時間保持し銅張積層板を作製した。銅箔の引剥し強さを表18に示す。いずれの場合も強い接着力のものが得られた。

【0218】〔比較例 8〕接着剤を用いない他は実施例57と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表18に示す。接着剤を用いたものに比べ接着力は著しく弱い。

【0219】

\* \* 【表18】

表 18

実施例	接 着 フ ィ ル ム				引剥し強さ (kN/m)		
	共架橋剤		過酸化物		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
	種 類	量	種 類	量			
57	テ	トリアリ	1	パーブ チルP	1	剥離せず	剥離せず
58	リ	ルイソシ	1		3	2.4	1.7
59	ヌ	アヌレー	3		1	剥離せず	剥離せず
60	ルト		3		3	3.6	3.1
61	ワ		10	パーヘキ	1	剥離せず	剥離せず
62	ワ	液状ポリ	10	シン25	3	剥離せず	剥離せず
63	カ	ブタジエ	20	B	1	剥離せず	剥離せず
64	ヨ	ン	20		3	剥離せず	剥離せず
65	タ		20	パーブ	1	剥離せず	剥離せず
66	レ		20	チルP	3	剥離せず	剥離せず
比較例8	—	—	—	—	—	0.5	0.2

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 濃度18%，室温，1時間 2) 180℃，48時間

銅 箔N：厚さ18μmの未粗化箔 接着面：S面（シランカップリング剤処理）

被覆基材：BTレジンプリプレグ

【0220】〔実施例 68〕S面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ18μmの未粗化箔（銅箔N）と接着剤チを用いて、表19に示すポリイミドフィルム／接着剤／銅箔の三層構造の銅張ポリイミドフィルムのテープを作製した。このテープは液晶表示素子とその駆動回路の接続や、高密度実装が要求されるASIC素子のプリント基板への接続用に使用されるTAB技術に適用されるものである。

【0221】但し、本実施例では、接着剤チを100℃で、静加重により厚さ20μmのフィルムに延伸して使用した。この接着剤を厚さ25μmのポリイミドフィルム（デュボン製、商品名：カプトン）に重ね、次いで、銅箔のS面が上記接着剤に接するように重ねて180℃、3Mpaで一体化し、銅張ポリイミドフィルムとした。

【0222】上記の銅張ポリイミドフィルムについて引剥がし強さの測定を試みたが、銅箔を引剥すことはできなかった。

【0223】本発明の接着剤を用いることにより、表面の凹凸が少ないS面を用いた銅張ポリイミドフィルムを製造することができる。これは微細配線の形成とともに高周波回路用に好適である。

【0224】〔実施例 69～77〕接着剤チの代わりに接着剤リ～レを用いた他は実施例68と同様にして、表19に示す銅張ポリイミドフィルムを作製した。引剥がし強さの測定を試みたが、実施例68と同様に銅箔を引剥すことはできなかった。

【0225】〔比較例 9〕接着剤チとポリイミドフィルムの代わりにデュボン社製アクリル樹脂系接着剤付ポリイミドフィルム（バイラックスLFO110）を用いて銅張ポリイミドフィルムを作製した。引剥がし強さを表19に示すが、本発明の接着剤を用いたものに比べて低いものであった。

【0226】

【表19】

表 19

実施例	接 着 フ ィ ル ム				引剥し強さ (kN/m)		
	共架橋剤		過酸化剤		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
	種 類	量	種 類	量			
68	チ	トリアリ	1		1	剥離せず	剥離せず
69	リ	ルイソシ	1	パーブ	3	2.2	1.5
70	ヌ	アヌレー	3	チルP	1	剥離せず	剥離せず
71	ル	ト	3		3	2.2	2.1
72	ワ		10	パーヘキ	1	剥離せず	剥離せず
73	ワ	液状ポリ	10	シン25	3	剥離せず	剥離せず
74	カ	ブタジエ	20	B	1	剥離せず	剥離せず
75	ヨ	ン	20		3	剥離せず	剥離せず
76	タ		20	パーブ	1	剥離せず	剥離せず
77	レ		20	チルP	3	剥離せず	剥離せず
比較例9	-	-	-	-	-	1.2	1.1

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔N: 厚さ18μmの未粗化箔 接着面: S面 (シランカップリング剤処理)

積層基材: ポリイミドフィルム

【0227】〔実施例 78〕実施例1の銅張積層板の 20\*れなかった。

表面(S面)を化学研磨液(三菱ガス化学製、商品名: CPB-60)に、40℃、20秒間浸漬し、表面を清浄にした。水洗後、クロメート処理液とシランカップリング剤(S-330)により処理した。この銅張積層板に接着剤Iを重ね、次いでチオール系カップリング剤であるジスネット-FでS面を処理した厚さ18μmの銅箔Qを積層し、実施例1の条件でプレスして銅張積層板を作製した。なお、接着に用いた面はS面である。チオール系カップリング剤で処理した銅箔Qの引剥がし強さを表20に示す。

【0228】シランカップリング剤の代わりにチオール系カップリング剤を用いた場合も強い接着力が得られた。

【0229】また、この銅箔を260℃の半田浴に60秒間浸漬しても、銅箔の剥離やふくれ等の異常は認めら\*

【0230】以上のことから、チオール系カップリング剤は、銅箔表面の金属銅そのものと接着剤とを強固に接着することが分かった。

【0231】〔実施例 79~83〕銅箔Qの代わりに銅箔R~Vを用いた他は実施例78と同様にして銅張積層板を作製した。引剥がし強さを表20に示す。実施例78と同様に強い接着力が得られた。

【0232】〔比較例 10〕チオール系カップリング剤による処理を行わなかった他は、実施例78と同様にして銅張積層板を作製した。引剥がし強さを表20に示す。処理を行わなかったことにより接着力は著しく低いものであった。

【0233】

【表20】

表 20

	銅 箔			引剥し強さ (kN/m)		
	合金層	チオール系カップリング剤		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
実施例78	Q	-	ジスネット-F	3.3	2.2	2.8
実施例79	R	Ni-P	ジスネット-F	3.2	2.1	5.4
実施例80	S	Pd	ジスネット-F	4.3	2.9	4.9
実施例81	T	-	ジスネット-DB	2.5	2.1	2.1
実施例82	U	Ni-P	ジスネット-DB	2.8	2.3	4.9
実施例83	V	Pd	ジスネット-DB	2.9	2.3	3.9
比較例10	W	Ni-P	(処理なし)	0.5	0.3	0.4

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔: 厚さ18μmの未粗化箔 接着面: S面

【0234】〔実施例 84〕シランカップリング剤を と、S面にNi-Pめっきとクロメート処理を行ない、  
添加した過酸化剤硬化性樹脂組成物からなる接着剤モ 50 シランカップリング剤処理を行なわない厚さ18μmの

未粗化箔（銅箔W）とを厚さ0.2mmのケイ素銅板の片面に張り合わせ、180℃、3MPaで一体化してメタルコア銅張積層板を作製した。但し、ケイ素銅板は表面を紙ヤスリ（2000番）で研磨し、クロメート処理液に室温で10秒間浸漬する前処理を施した。

【0235】上記メタルコア銅張積層板の引剥し強さは引剥すことができないほど大きかった。更に、このメタルコア銅張積層板の銅箔面（M面）にチオール系カップリング剤を含む接着剤Aを重ね、次いで銅箔WのS面が接着剤に面するように重ねて、同一条件でプレスした。

【0236】このメタルコア銅張積層板の上層の銅箔の引剥し強さを表21に示す。また、これを260℃の半田浴に60秒間浸漬したが異常は全く認められなかつ

た。

【0237】〔実施例 85～91〕接着剤Aの代わりに接着剤サ～エを用いた他は実施例84と同様にしてメタルコア銅張積層板を作製した。引剥し強さを表21に示す。実施例85と同様に強い接着力が得られた。

【0238】〔比較例 11〕接着剤Aの代わりに過酸化水素を含む接着剤ヒを用いた他は実施例84と同様にしてメタルコア銅張積層板を作製した。引剥し強さを表21に示す。実施例84のものに比べ著しく接着力の弱いものであった。

【0239】

【表21】

表 21

	接 着 フ ィ ル ム				引剥し強さ (kN/㎡)		
		チオール系カ ップリング剤	過 酸 化 物		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
			種 類	量			
実施例 84	ア	ジスネットーF	パーブチ	1	3.3	2.2	2.8
実施例 85	サ	ジスネットーF	ルP	3	3.2	2.1	3.4
実施例 86	キ	ジスネットーF	パーヘキシ	1	3.3	2.9	2.9
実施例 87	ユ	ジスネットーF	ン25B	3	2.3	2.9	3.1
実施例 88	メ	ジスネットーDB	パーブチ	1	2.5	2.1	2.1
実施例 89	ミ	ジスネットーDB	ルP	3	2.8	2.3	2.9
実施例 90	シ	ジスネットーDB	パーヘキシ	1	2.9	2.3	3.1
実施例 91	エ	ジスネットーDB	ン25B	3	2.9	2.3	3.2
比較例 11	ヒ	ジスネットーF	—	—	0.4	0.3	0.2

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 濃度18%，室温，1時間 2) 180℃，48時間

銅 箔W：厚さ18μmの未粗化箔 接着面：S面

【0240】以上詳述したように本発明は、従来のような黒化処理は不要となり、生産工程の合理化に大きく寄与するものである。

【0241】〔実施例 92〕実施例28の接着剤を用い、銅箔と接着剤と積層基材の組合せで両面銅張積層板を作成した。積層基材のガラス布基材エポキシ樹脂ブリブregを2枚積層したものの両面に接着剤を重ね、その上に銅箔のS面が接着剤に接するよう重ねてプレスして一体化して両面銅張積層板とした。

【0242】上記の両面銅張積層板を用いて両面プリント回路板を作成した。両面銅張積層板を化学研磨液（三菱ガス化学製、CPB-60）に40℃で20秒間浸漬し、油分や酸化物を除去して清浄な表面とした。水洗、乾燥後、ネガ型ドライフィルムのH-N240-40（日立化成工業製、厚さ40μm）を、120℃、0.2MPaで片面にラミネートした。

【0243】これにネガフィルムをマスクとし、ドライフィルムに紫外光を照射して光硬化した。紫外光の未露光部の未硬化部を希薄な炭酸ナトリウム水溶液で溶解、除去し、最小線幅が40μmである回路パターンを有するエッチングレジストを形成した。

【0244】次に、塩化銅エッチング法によりエッチングレジストで被覆されていない銅箔を除去し、回路パターンを形成した。この回路銅箔の断面形状を観察したところ、線幅40μmの部分では積層基材に接する下部で39μm、上部で32μmであった。

【0245】次いで、この回路を形成した両面プリント回路板を用いて4層の多層プリント回路板を作製した。

【0246】上記両面プリント回路板をクロメート処理液に室温で10分間浸漬する前処理を施した。次いでシランカップリング剤処理液に浸漬し、乾燥した。これに接着剤フィルムを重ね、その上に前記のブリブregを2枚、接着剤フィルムを順次重ねて、さらに回路形成面を下にして両面プリント回路板を重ねて、前記と同様の条件でプレスして一体化した。この4層の多層プリント回路板を260℃の半田浴に60秒間浸漬したが、異常は全く認められなかった。

【0247】

【発明の効果】本発明は、前記カップリング剤と銅箔との化学結合により形成された接着性下地と、過酸化水素硬化性樹脂とにより強力な接着力が得られることから、従来使用できなかった未粗化箔を用いた銅張積層板を提供



することができる。また、粗化が困難な圧延銅箔に対しても強固な接着力が付与でき、圧延銅箔の銅張積層板への利用が可能となる。

【0248】平滑な銅箔の使用は異物の付着、製造時のしわの発生が少なく、高品質の銅張積層板を提供できる。特に、接着剤として用いるエチレン- $\alpha$ -オレフィンジエンターポリマは耐トラッキング性に優れており、従来のブチラール-フェノール系接着剤における耐トラッキング性向上のための、無機系添加剤やメラミン類の添加が不要となり、これら添加剤による銅箔の滑りの悪さや接着剤の塗布むらが改善され、作業性と品質を向上することができる。

【0249】また、本発明の接着剤は、フィルム化も容易で銅箔の接着面へ積層、加圧することで接着可能なことから、塗布に比べて銅張積層板の生産性を向上することができる。

【0250】また、エッチングによるプリント回路板の\*

\*回路形成時における銅残りがなくなるため、検査工程が簡略化され、歩留り向上とファインパターン化に大きく寄与する。粗化处理しない接着面が平滑な銅箔を用いた本発明の銅張積層板は、エッチングによる回路加工の限界と云われる線間距離100 $\mu$ m幅に対し、20 $\mu$ m幅(18 $\mu$ m厚)の回路加工が可能である。

【0251】更に、銅箔のS面にも積層基材を強力に接着できることから、多層プリント回路板の製造に際して、従来から行なわれてきた黒化处理が不要となり、製造工程を大幅に合理化できる。更にまた、銅箔と積層基材との界面に酸化銅や亜酸化銅が存在しないので、耐薬品性にも優れている。

【0252】また、表裏共に平滑面の銅箔が使用でき、高周波信号のエネルギー損失や波形の乱れを小さくできるので、今後の高周波用プリント回路基板の展開に大きく寄与する。

---

フロントページの続き

(72)発明者 成島 良一  
茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(72)発明者 飯田 拓也  
茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(72)発明者 遠藤 安浩  
茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 08-309918

(43)Date of publication of application : 26.11.1996

(51)Int.Cl.

B32B 15/08  
H05K 3/38

(21)Application number : 07-122587

(71)Applicant : NIPPON DENKAI KK

(22)Date of filing : 22.05.1995

(72)Inventor : YOKONO ATARU  
YOKONO HARUKI  
MIAMA MASAHIRO  
NARISHIMA RYOICHI  
IIDA TAKUYA  
ENDO YASUHIRO**(54) COPPER CLAD LAMINATED SHEET, PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME AND PRODUCTION OF THEM**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a copper clad laminated sheet wherein copper foil and an insulating layer are strongly bonded even if roughening treatment is not applied to the copper foil.

CONSTITUTION: In a copper clad laminated sheet wherein copper foil is laminated and bonded to the single surface or both surfaces of a laminated base material, the laminated base material is bonded to the copper foil (a) by an adhesive (b) composed of a peroxide curable resin compsn. through an adhesive substrate composed of a silane coupling agent represented by QRSiXYZ (wherein Q is a functional group reacting a peroxide curable resin compsn., R is a bonding group connected to Q and a silicon atom and X, Y and Z are a hydrolyzable group or hydroxyl group bonded to a silicon atom) or a thiol type coupling agent or the laminated base material composed of the peroxide curable resin compsn. and also used as an adhesive is directly bonded to the copper foil.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JP0 and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. ~~~~ shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim 1]

It sets to one side or both sides of a laminating base material at the copper clad laminate by which laminating adhesion of the copper foil was carried out, and is a general formula [1] on the a. aforementioned copper foil.

[Formula 1]

ORSIXYZ — [1]

however, the joint radical with which a peroxide hardenability resin constituent, and the functional group to which it reacts and R connect Q and a silicon atom as for the inside Q of a formula — the radical or hydroxyl group of hydrolysis nature which combines X, Y, and Z with a silicon atom — expressing — the silane coupling agent shown — Or [ whether the laminating base material has pasted up with the adhesives which consist of a b. peroxide hardenability resin constituent through the adhesive substrate which consists of a thiol system coupling agent, and ] Or copper clad laminate to which the laminating base material which consisted of a peroxide hardenability resin constituent and served as adhesives is characterized by what is pasted up directly.

[Claim 2] Said thiol system coupling agent is a general formula [2].

[Formula 2]

T (SH) n — [2]

(— however, the copper clad laminate according to claim 1 which T is a ring, an aliphatic series ring, heterocycle, and an aliphatic series chain, and is the thiol system coupling agent n is indicated to be by two or more integers).

[Claim 3] Copper clad laminate according to claim 1 or 2 to which said peroxide hardenability resin constituent makes a base polymer a polyethylene or ethylene-alpha olefin copolymer or an ethylene-alpha olefin diene terpolymer.

[Claim 4] Copper clad laminate according to claim 1, 2, or 3 which has the enveloping layer which consists of one or more sorts chosen from the metal containing one or more sorts of elements chosen as the adhesion side of said copper foil from B, aluminum, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Ag, In, Zr, Sn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pb, Ta, W, Ir, and Pt, an alloy, an oxide, a hydroxide, and a hydrate.

[Claim 5] Copper clad laminate according to claim 1 to 4 which is the laminating base material which contains thermosetting resin in the cloth or nonwoven fabric with which said laminating base material consists of inorganic or organic fiber.

[Claim 6] Copper clad laminate according to claim 1 to 4 said whose laminating base material is a polyimide film or polyester film.

[Claim 7] Copper foil is set to one side or both sides of a laminating base material to the process of the copper clad laminate which comes to carry out laminating adhesion, and it is a general formula [1] on the a. aforementioned copper foil.

[Formula 3]

ORSIXYZ — [1]

however, the joint radical with which a peroxide hardenability resin constituent, and the functional group to which it reacts and R connect Q and a silicon atom as for the inside Q of a

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?eje=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl...](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?eje=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl...) 2006/11/21

[Formula 7]

ORSIXYZ — [1]

however, the joint radical with which a peroxide hardenability resin constituent, and the functional group to which it reacts and R connect Q and a silicon atom as for the inside Q of a formula — the radical or hydroxyl group of hydrolysis nature which combines X, Y, and Z with a silicon atom — expressing — the silane coupling agent shown — Or [ whether the laminating base material has pasted up with the adhesives which consist of a b. peroxide hardenability resin constituent through the adhesive substrate formed from the thiol system coupling agent, and ] Or the printed circuit board with which the laminating base material which consisted of a peroxide hardenability resin constituent and served as adhesives is characterized by what is pasted up directly.

[Claim 17] Said thiol system coupling agent is a general formula [2].

[Formula 8]

T (SH) n — [2]

(— however, the printed circuit board according to claim 16 which T is a ring, an aliphatic series ring, heterocycle, and an aliphatic series chain, and is the thiol system coupling agent n is indicated to be by two or more integers).

[Claim 18] The printed circuit board according to claim 16 or 17 with which said peroxide hardenability resin constituent makes a base polymer a polyethylene and ethylene-alpha olefin copolymer or an ethylene-alpha olefin diene terpolymer.

[Claim 19] The printed circuit board according to claim 16, 17, or 18 which has the enveloping layer which consists of one or more sorts chosen from the metal containing one or more sorts of elements chosen as the adhesion side of said copper foil from B, aluminum, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Ag, In, Zr, Sn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pb, Ta, W, Ir, and Pt, an alloy, an oxide, a hydroxide, and a hydrate.

[Claim 20] The printed circuit board according to claim 16 to 19 which is the laminating base material which contains thermosetting resin in the cloth or nonwoven fabric with which said laminating base material consists of inorganic or organic fiber.

[Claim 21] The printed circuit board according to claim 16 to 19 said whose laminating base material is a polyimide film or polyester film.

[Claim 22] It sets to a laminating base material at the process of the printed circuit board with which laminating adhesion of the circuit copper foil was carried out, and is a general formula [1] on a. copper foil.

[Formula 9]

ORSIXYZ — [1]

however, the joint radical with which a peroxide hardenability resin constituent, and the functional group to which it reacts and R connect Q and a silicon atom as for the inside Q of a formula — the radical or hydroxyl group of hydrolysis nature which combines X, Y, and Z with a silicon atom — expressing — the silane coupling agent shown — Or [ whether the laminating of the laminating base material is carried out through the adhesives which form the adhesive substrate containing a thiol system coupling agent, and become the front face of the b. aforementioned adhesive property substrate from a peroxide hardenability resin constituent, and ] c. Or carry out the direct laminating of the laminating base material which consisted of a peroxide hardenability resin constituent and served as adhesives, and rank second. By pressurizing and heating, paste up said copper foil and laminating base material, and copper clad laminate is produced. d. Process of the printed circuit board characterized by for etching removing the copper foil section which covers the etching-resist film of a desired circuit pattern to the copper-foil face of said copper clad laminate, and is not covered with the a. aforementioned etching-resist film, and forming a circuit.

[Claim 23] Said thiol system coupling agent is a general formula [2].

[Formula 10]

T (SH) n — [2]

(— however, the process of the printed circuit board according to claim 22 in which T is a ring, an aliphatic series ring, heterocycle, and an aliphatic series chain, and n is shown by two or more

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?eje=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl...](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?eje=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl...) 2006/11/21

formula — the radical or hydroxyl group of hydrolysis nature which combines X, Y, and Z with a silicon atom — expressing — the silane coupling agent shown — Or [ whether the laminating of the laminating base material is carried out through the adhesives which form the adhesive substrate containing a thiol system coupling agent, and become the front face of the b. aforementioned adhesive property substrate from a peroxide hardenability resin constituent, and ] Or the process of the copper clad laminate characterized by carrying out a direct laminating, c. Rank second, and pressurizing and heating the laminating base material which consisted of a peroxide hardenability resin constituent and served as adhesives.

[Claim 8] Said thiol system coupling agent is a general formula [2].

[Formula 4]

T (SH) n — [2]

(— however, the process of the copper clad laminate according to claim 7 which T is a ring, an aliphatic series ring, heterocycle, and an aliphatic series chain, and is the thiol system coupling agent n is indicated to be by two or more integers).

[Claim 9] Copper foil is set to one side or both sides of a laminating base material to the process of the copper clad laminate which comes to carry out laminating adhesion, and it is a general formula [1] on the a. aforementioned copper foil.

[Formula 5]

ORSIXYZ — [1]

They are the silane coupling agent shown by (however, a peroxide hardenability resin constituent, the functional group which reacts, the joint radical with which R connects Q and a silicon atom, and X, Y and Z express the radical or hydroxyl group of hydrolysis nature combined with a silicon atom as for the inside Q of a formula), or a general formula [2].

[Formula 6]

T (SH) n — [2]

(— however, the laminating base material which T is a ring, an aliphatic series ring, heterocycle, and an aliphatic series chain, and n carries out the laminating of the laminating base material through the thiol system coupling agent shown by two or more integers), and the adhesives which consist of a mixed constituent with a peroxide hardenability resin constituent, or contains said mixed constituent — a laminating — carrying out — b. — the process of the copper clad laminate subsequently characterized by pressurizing and heating.

[Claim 10] The process of the copper clad laminate according to claim 7, 8, or 9 to which said peroxide hardenability resin constituent makes a base polymer a polyethylene or ethylene-alpha olefin copolymer or an ethylene-alpha olefin diene terpolymer.

[Claim 11] The metal containing one or more sorts of elements chosen as the adhesion side of said copper foil from B, aluminum, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Ag, In, Zr, Sn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pb, Ta, W, Ir, and Pt, an alloy, an oxide, a hydroxide And the process of the copper clad laminate according to claim 7 to 10 which forms the enveloping layer which consists of one or more sorts chosen from a hydrate.

[Claim 12] The process of copper clad laminate given in either of claims 7, 8, 10, and 11 using a film-like thing as adhesives which consist of said peroxide hardenability resin constituent.

[Claim 13] The process of copper clad laminate given in either of claims 7, 8, 10, and 11 using a film-like thing as a laminating base material which consisted of said peroxide hardenability resin constituent, and served as adhesives.

[Claim 14] The process of the copper clad laminate according to claim 9 using a film-like thing as said silane coupling agent or said thiol system coupling agent, and adhesives that consist of a mixed constituent with a peroxide hardenability resin constituent.

[Claim 15] The process of the copper clad laminate according to claim 9 using a film-like thing as a laminating base material which became said silane coupling agent or said thiol system coupling agent from the mixed constituent with a peroxide hardenability resin constituent, and served as adhesives.

[Claim 16] It sets to a laminating base material at the printed circuit board with which one or more layer laminating adhesion of the circuit copper foil was carried out, and at least one layer of the a. aforementioned circuit copper foil is a general formula [1].

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?eje=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl...](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?eje=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl...) 2006/11/21

integers).

[Claim 24] It sets to a laminating base material at the process of the printed circuit board with which laminating adhesion of the circuit copper foil was carried out, and is a general formula [1] on a. copper foil.

[Formula 11]

ORSIXYZ — [1]

They are the silane coupling agent shown by (however, a peroxide hardenability resin constituent, the functional group which reacts, the joint radical with which R connects Q and a silicon atom, and X, Y and Z express the radical or hydroxyl group of hydrolysis nature combined with a silicon atom as for the inside Q of a formula), or a general formula [2].

[Formula 12]

T (SH) n — [2]

(— however, T is a ring, an aliphatic series ring, heterocycle, and an aliphatic series chain, and n with the thiol system coupling agent shown by two or more integers) [ whether the laminating of the laminating base material is carried out through the adhesives which consist of a mixed constituent with a peroxide hardenability resin constituent, and ] b. Or carry out the direct laminating of the laminating base material which consisted of said mixed constituent and served as adhesives, and rank second. By pressurizing and heating, paste up said copper foil and laminating base material, and copper clad laminate is produced. c. Process of the printed circuit board characterized by for etching removing the copper foil section which covers the etching-resist film of a desired circuit pattern to the copper-foil face of said copper clad laminate, and is not covered with the d. aforementioned etching-resist film, and forming a circuit.

[Claim 25] The process of the printed circuit board according to claim 22, 23, or 24 with which said peroxide hardenability resin constituent makes a base polymer a polyethylene and ethylene-alpha olefin copolymer or an ethylene-alpha olefin diene terpolymer.

[Claim 26] The metal, alloy containing one or more sorts of elements chosen as the adhesion side of said copper foil from B, aluminum, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Ag, In, Zr, Sn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pb, Ta, W, Ir, and Pt. The process of the printed circuit board according to claim 22 to 25 which has the enveloping layer which consists of one or more sorts chosen from an oxide, a hydroxide, and a hydrate.

[Claim 27] The process of a printed circuit board given in either of claims 22, 23, 25, and 26 using a film-like thing as adhesives which consist of said peroxide hardenability resin constituent.

[Claim 28] The process of a printed circuit board given in either of claims 22, 23, 25, and 28 using a film-like thing as a laminating base material which consisted of said peroxide hardenability resin constituent, and served as adhesives.

[Claim 29] The process of the printed circuit board according to claim 24 using a film-like thing as said silane coupling agent, or a thiol system coupling agent, and adhesives that consist of a mixed constituent with a peroxide hardenability resin constituent.

[Claim 30] The process of the printed circuit board according to claim 24 using a film-like thing as a laminating base material which became said silane coupling agent or a thiol system coupling agent from the mixed constituent with a peroxide hardenability resin constituent, and served as adhesives.

[Translation done.]

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?eje=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl...](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?eje=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl...) 2006/11/21

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to copper clad laminate, the printed circuit boards which used it, and these processes.

[0002]

[Description of the Prior Art] The copper clad laminate for printed circuit boards used for an electrical machinery and apparatus and electronic equipment pastes up copper foil on a laminating base material, and is manufactured.

[0003] Generally the paper base phenol resin prepreg which sank phenol resin into paper as a laminating base material, and the glass fabric base material epoxy resin prepreg which sank the epoxy resin constituent into the glass fabric are used. Practical use is presented also with the prepreg which sank polyimide resin, a bismaleimide resin, and special low dielectric constant nature resin into the glass fabric or the aramid fiber cloth, and the laminating base material which formed the insulating resin layer in the front face of metal plates, such as an aluminum plate, further.

[0004] Moreover, polyester film and a polyimide film are also used as a laminating base material, and manufacture of the flexible printed circuit plate which needs folding nature, the TAB tape for LSI mounting, etc. is presented with these.

[0005] It pastes up copper foil and directly and glass fabric base material epoxy resin prepreg is taken as copper clad laminate. Copper foil and an indirect target are pasted with adhesives, and paper base phenol resin prepreg is taken as copper clad laminate. As adhesives, there is butyral-phenol resin adhesive indicated by the Japanese patent No. 713,780, for example.

[0006] It is supposed that the adhesive strength of copper foil, and a laminating base material and adhesives is originated in the secondary bond force and anchor effects, such as fan DEAWARUSU force and hydrogen bond. An anchor effect is the phenomenon which resin fixes mechanically in the concavo-convex structure on the front face of copper foil, and such high adhesive strength is obtained that irregularity is large. The secondary bond force is not big and contribution of an anchor effect is enlarged.

[0007] The copper foil used for copper clad laminate is mainly electrolytic copper foil, and is manufactured through each process of foil producing, roughening, and rustproofing. From a high-concentration copper-sulfate water solution, peeling makes continuous the copper foil deposited on rotation cathode by electrolysis, and foil producing is performed. Since adhesive strength with surface irregularity this copper foil (non-roughened foil) is small, and required for it is not obtained, roughening which forms a minute particle (roughening particle) in heights by electrolysis from a low-concentration copper-sulfate water solution is performed.

[0008] In addition, this roughening is performed with current density higher than the usual electrolysis, and since it is an unstable process accompanied by generating of hydrogen gas, difficulty is in control of the amount of deposits of a roughening particle, or a configuration.

[0009] Moreover, since it processes rather than foil producing at high speed, it is difficult to perform foil producing and roughening continuously. The enveloping layer aiming at rust proofing is formed in the roughened copper foil (roughening foil) of chromate treatment etc.

[http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eje](http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje)

2006/11/21

## JP.08-309918A [DETAILED DESCRIPTION]

## 3/28 ページ

and for strength to tear off copper foil from a laminating base material, and is the standard of adhesive strength.

[0022]

[Table 1]

項目名 (単位)	3.5		1.8	
	1.5	1.2	0.5	
ヤシロ度 (mm)	1.7	1.4	1.2	
ヤシロ度 (mm)	2.1	1.7	1.3	

[0023] When surface roughness is small, it turns out that there is almost no effectiveness of silane coupling agent processing. That is, in order to obtain sufficient adhesive strength, it is clear that surface irregularity is important.

[0024] When the chemical bond is formed, the thing with the small effectiveness of adhesive strength increase will be because is not enough or the tenacity of the base material resin in an adhesion interface is not enough in spite of idea \*\*. [ of the amount of the generated chemical bond ] For example, the epoxy resin constituent used for a laminating base material is a semi-hardening object called B stage which the bisphenol A mold epoxy resin and the curing agent were made to react partially generally, and was obtained, and there are not many silane coupling agents and epoxy groups which react.

[0025] Moreover, although this invention persons tried measurement of a mechanical characteristic about the film which hardened and produced the epoxy resin constituent separated from the laminating base material, there was almost no elongation. The same was said of butyral-phenol resin adhesive. That is, reinforcement lacks in the elongation of a certain thing, the hardened material of these resin constituents is comparatively deficient in it to tenacity, and for this reason, that from which powerful adhesive strength is not obtained is presumed.

[0026]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In adhesion with the copper foil and the laminating base material by the conventional technique, the irregularity on the front face of copper foil was indispensable. For this reason, in the printed circuit board using the copper clad laminate by the Prior art, in etching for (1) circuit formation, since removal of the heights and the roughening particle which were buried into the laminating base material takes long duration and etching becomes superfluous, thinning with a line breadth of 100 micrometers or less is difficult, and serves as \*\*\*\* of fine patterning.

[0027] (2) melanism — since the needlelike substances of processing are copper oxide and a cuprous oxide, the chemical of the strong acid nature used at the plating process which is a back process is easy to be invaded, cause exfoliation with copper foil and a laminating base material, and the dependability of a multilayer printed circuit board falls.

[0028] (3) With the irregularity on the front face of electrolytic copper foil, energy loss and wave-like turbulence become large by the RF signal.

[0029] There was which trouble.

[0030] Moreover, in manufacture of electrolytic copper foil, although the control technique of configuration control of surface irregularity and a roughening particle has progressed, (1) activity margin makes it narrow and productivity falls.

[0031] (2) The uniformity of the thickness by irregularity becomes a defect's factors, such as wrinkling generating and curl generating.

[0032] (3) Since the front face feels rough with irregularity, a foreign matter tends to adhere.

[0033] There was which trouble.

[0034] This invention persons have examined wholeheartedly the adhesion technique of copper foil and a laminating base material in view of the above technological background. That is, since each problem mentioned above originates in the irregularity on the front face of copper foil, it

[http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eje](http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje)

2006/11/21

[0010] Moreover, in order to satisfy the various properties required of a printed circuit board, forming the enveloping layer which consists of various alloys is also performed. In addition, the field which the gloss which a glossy field pastes with a shy knee side (Sth page) and a laminating base material does not have is called a mat side (Mth page).

[0011] On the other hand, since there are few grain boundaries than electrolytic copper foil and rolling copper foil is excellent in folding-proof nature, it is used mainly for the copper clad laminate for flexible printed circuit plates.

[0012] Moreover, it is said that the thing using oxygen free copper is suitable for the audio equipment since the electrical property is excellent, and small quantity is used for glass fabric base material epoxy resin copper clad laminate. Compared with electrolytic copper foil, the surface irregularity of rolling copper foil is small, and since roughening for obtaining adhesive strength is difficult, there are few amounts with which manufacture of copper clad laminate is presented remarkably compared with electrolytic copper foil.

[0013] A printed circuit board produces a predetermined circuit to copper clad laminate, and is manufactured. As for a circuit, it is common for etching to remove unnecessary copper foil from the copper clad laminate which protected circuit copper foil by etching resist, and to be produced.

[0014] Moreover, a multilayer printed circuit board is manufactured by pasting up two or more printed circuit boards with a laminating base material, the melanism which forms a detailed needlelike substance since the Sth page cannot expect adhesive strength deficient [ in irregularity ] and sufficient for it, although the adhesive strength of the Sth page and laminating base material of copper foil is required of a multilayer printed circuit board — processing is performed.

[0015] However, since these needlelike substances are copper oxide and a cuprous oxide, they tend to be invaded by the chemical of the strong acid nature used at the plating process of a back process etc., consequently cause exfoliation with copper foil and a laminating base material, and have the problem which says that the dependability of a multilayer printed circuit board falls.

[0016] Fine patterning of circuit copper foil is strongly desired for the purpose of small and lightweight-izing of electronic equipment. For example, the line breadth of 30 micrometers is demanded in the field of the TAB tape.

[0017] On the other hand, the line breadth of realizable circuit copper foil is 100 micrometers industrially in copper foil with a thickness of 18 micrometers currently used for a current general ones. This is because removal of the heights and the roughening particle which were buried into the laminating base material takes long duration and etching becomes superfluous. Then, the small copper foil of surface roughness is proposed compared with the former, and it is put in practical use partly.

[0018] However, since the adhesive strength of copper foil and a laminating base material is low, generally it has come to be adopted. This is for the anchor effect originating in the irregularity of copper foil to decrease. That is, with the conventional adhesion technique based on an anchor effect, adhesive strength and line breadth cannot be incompatible in essence.

[0019] It is known that the adhesive strength of copper foil and a laminating base material will increase by silane coupling agent processing. For example, performing silane coupling agent processing is stated to the electrolytic copper foil which performed chromate treatment at JP.80-15654.B. According to this, the silanol group produced by hydrolysis of a silane coupling agent condenses with the hydroxyl group of a chromate treatment layer front face, and forms a chemical bond.

[0020] On the other hand, functional groups, such as an amino group of a silane coupling agent, react with a laminating base material and adhesives, and form a chemical bond. That is, by performing silane coupling agent processing, a chemical bond is indirectly formed in copper foil, and a laminating base material and adhesives, and it is supposed that adhesive strength will increase. This invention persons' evaluation result is shown in Table 1 about this point.

[0021] In addition, the center line average of roughness height specified to JIS-B -0601 is hereafter called surface roughness (Ra). Moreover, it is the force taken for peeling to carry out

[http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eje](http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje)

2006/11/21

## JP.08-309918A [DETAILED DESCRIPTION]

## 4/28 ページ

has considered the manifestation of the high adhesive strength by such irregularity. According to the adhesion approach which does not need concavo-convex structure, manufacture of the copper clad laminate for printed circuit boards can be presented with the non-roughened foil which was not used conventionally. By this, control of the shape of toothing in foil producing and control of the roughening particle in roughening become unnecessary, and it is expected that the manufacture yield is improved sharply.

[0035] Moreover, it becomes possible to present manufacture of copper clad laminate with the very small copper foil of surface roughness, and since it becomes unnecessary to perform superfluous etching, formation of a fine pattern becomes easy. Therefore, since roughening is difficult, it not only becomes easy to use for copper clad laminate the rolling copper foil to which the application was restricted, but it can use the ultra-thin copper foil which uses aluminum foil and polyester film as a base material.

[0036] In order to obtain high adhesive strength, without being based on an anchor effect, chemical association powerful between copper foil and base material resin is indispensable. However, in silane coupling agent processing, in spite of forming the chemical bond, sufficient adhesive strength is not obtained. It is presumed to be the cause that this does not have the enough toughness of that the chemical bond is not fully formed, a laminating base material, or adhesives in fact.

[0037] About the laminating base material using an epoxy resin constituent, since the epoxy resin constituent is formed into B stage, there are few silane coupling agents and epoxy groups which can react, and they are presumed to be what cannot carry out a chemical bond to a silane coupling agent easily.

[0038] Moreover, elongation is very small so that measurement of mechanical strength is difficult as stated previously, and what cannot bear deformation of the adhesion interface by external force is presumed. Butyral-phenol resin adhesive was weak similarly.

[0039] Then, this invention persons thought that high adhesive strength was obtained, when the mechanical strength could moreover make the chemical bond fully form with a silane coupling agent greatly using the tough big resin of elongation.

[0040] The purpose of this invention is to offer the copper clad laminate which copper foil and a laminating base material pasted up firmly, the printed circuit boards using it, and these processes with the adhesives which are rich in toughness and reactivity.

[0041]

[Means for Solving the Problem] The summary of this invention which solves said technical problem is as follows.

[0042] (1) Set to one side or both sides of a laminating base material at the copper clad laminate by which laminating adhesion of the copper foil was carried out, and it is a general formula [1] on the a. aforementioned copper foil.

[0043]

[Formula 13]

QRSDXYZ — [1]

however, the joint radical with which a peroxide hardenability resin constituent, and the functional group to which it reacts and R connect Q and a silicon atom as for the inside Q of a formula — the radical or hydroxyl group of hydrolysis nature which combines X, Y, and Z with a silicon atom — expressing — the silane coupling agent shown — Or [ whether the laminating base material has pasted up with the adhesives which consist of a b. peroxide hardenability resin constituent through the adhesive substrate which consists of a thiol system coupling agent, and ] Or copper clad laminate to which the laminating base material which consisted of a peroxide hardenability resin constituent and served as adhesives is characterized by what is pasted up directly.

[0044] (2) Said thiol system coupling agent is a general formula [2].

[0045]

[Formula 14]

T (SH) n — [2]

(— however, said copper clad laminate which T is a ring, an aliphatic series ring, heterocycle, and

[http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eje](http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje)

2006/11/21

an aliphatic series chain, and is the thiol system coupling agent n is indicated to be by two or more integers).

[0046] As thickness of the copper foil used, 3-500 micrometers is desirable. Preferably, 5-150 micrometers is good. Any of a roughening foil and a non-roughened foil are sufficient as the class of copper foil, and the 5th page or the 10th page is sufficient as the field to paste up. Moreover, rolling copper foil can also use a roughening article and non-roughened elegance. Since copper foil and a laminating base material can obtain the copper clad laminate pasted up firmly even if it uses any, the degree of freedom of copper foil selection is large.

[0047] However, it is application in the non-roughened foil with which practical use is not presented conventionally that this invention demonstrates the effectiveness most. The surface roughness of a non-roughened foil is 0.10-2.00 micrometers in the 5th page at 0.10-0.35 micrometers and the 10th page. Moreover, in rolling copper foil, both sides are 0.10-0.15 micrometers. In addition, the printed circuit board used for a RF circuit is preferably asked for 0.35 micrometers or less of things 0.20 micrometers or less for surface roughness.

[0048] The enveloping layer containing one or more sorts of elements chosen from B, aluminum, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Ag, In, Zr, Sn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pb, Ta, W, Ir, and Pt can be formed in the adhesion side of copper foil. The above-mentioned enveloping layer may contain the oxide besides a metal or an alloy, the hydroxide, and the hydrate. Moreover, the compound layer which consists more than of a bilayer is [but / much more] sufficient as the above-mentioned enveloping layer.

[0049] As an alloy which constitutes the above-mentioned enveloping layer, there are Cu-Zn, nickel-Zn, nickel-Sn, nickel-Cu, Pd-P, nickel-P, Zn-Mo, nickel-Co-Mo, Sn-Zn, Zn-W, Zn-Cr, Cr-Mo, Co-Mo, In-Zn, etc., for example. In addition, Cu content in the case of the alloy containing Cu has 60 - 95 preferably good % of the weight one to 95% of the weight. Moreover, in the case of the alloy containing nickel, nickel content has 60 - 95 preferably good % of the weight one to 95% of the weight.

[0050] Moreover, the metal which constitutes an enveloping layer from copper foil used for a RF circuit has desirable non-magnetic metal, for example, 60 - 95 % of the weight has preferably good Pd content one to 99% of the weight with an alloy with elements other than Pd or Pt, and Pd (for example, P). Although a compound metal layer is used as an alloy layer, a Pd-P alloy and front-face side has [the substrate side in that case] a Cu-Zn alloy good [furthermore,] again.

[0051] Moreover, the enveloping layer which consists of the oxide of Cr, a hydroxide, and a hydrate may be formed by the chromate treatment shown in JP.60-15654.8.

[0052] The thickness of these enveloping layers formed on the surface of copper foil has preferably good 0.01-5 micrometers 5 micrometers or less. These can be formed by electroplating, chemical plating, vacuum evaporation plating, sputtering, immersion processing, etc.

[0053] Artificers found out that the silane coupling agent shown by said general formula [1] or the thiol system coupling agent shown by the general formula [2] formed the both sides of copper foil and peroxide hardenability resin, and firm association, and the above-mentioned copper foil and a glue line had pasted up firmly. That is, it is the radical of hydrolysis nature, such as a methoxy group and an ethoxy radical, turning into a silanol group (Si-OH) by hydrolysis in a silane coupling agent, and this reacting with a copper foil front face, and forming firm association, and having combined with the peroxide hardenability resin whose functional groups Q are adhesives. Moreover, it is that the thiol group has combined with copper foil and peroxide hardenability resin firmly in a thiol system coupling agent.

[0054] As a silane coupling agent shown by the general formula [1] For example, vinyl trichlorosilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, vinyl tris (beta-methoxyethoxy) A silane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Gamma-glycidoxipropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxipropylmethyldiethoxysilane, gamma-glycidoxipropyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, gamma-(beta-aminomethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-(beta-aminomethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-(beta-aminomethyl) aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejio>

2006/11/21

valerate, G (t-butylperoxy)-m-G isopropylbenzene, etc., and 1 - 5 weight % is good to the peroxide hardenability resin 100 weight section.

[0064] The resin hardened with the above-mentioned peroxide is used for the peroxide hardenability resin constituent used as adhesives. As these resin, for example Natural rubber (NR), polyisoprene rubber (IR), Styrene butadiene rubber (SBR), isobutylene isoprene rubber (IIR), halogenated isobutylene isoprene rubber, Cis-1,4 joint mold butadiene rubber, syndiotactic-1,2 joint mold polybutadiene, An ethylene propylene copolymer (EPM), an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), An ethylene butene copolymer (EBM), an ethylene-butene diene terpolymer (EBDM), A propylene butene copolymer (PBM), a propylene butene diene terpolymer (PBDM), Acrylonitrile butadiene rubber (NBR), hydrogenated nitrile rubber, Chloroprene rubber (CR), chlorosulfonated polyethylene (CSM), Polyurethane rubber (U), polysulfide rubber (T), silicone rubber (Q), a fluororubber (FKM), The copolymer of tetrafluoroethylene and a propylene, acrylic rubber (ACM), An epichlorohydrin homopolymer (CO), the copolymer of epichlorohydrin and ethylene oxide (ECO), An epichlorohydrin-allyl-glycidyl-ether copolymer, a propylene oxide-allyl-glycidyl-ether copolymer, A propylene oxide-epichlorohydrin-allyl-glycidyl-ether terpolymer. The unsaturated polyester resin which has an unsaturated bond based on ethylene-acrylic rubber, a maleic anhydride, a fumaric acid, an itaconic acid, a citraconic acid, etc. The epoxy acrylate resin which has an unsaturated bond based on an acryloyl radical, a methacryloyl radical, etc. Urethane-acrylate resin, polyether-acrylate resin, polyhydric-alcohol-acrylate resin, Alkyd-acrylate resin, polyester-acrylate resin, There are SUPRO acetal-acrylate resin, diallyl phthalate resin, diallyl tetra-bromine phthalate resin, diethylene-glycol bisallyl carbonate resin, polyene-poly thiol resin, etc. One or more sorts of these resin can be used.

[0065] Moreover, various liquid rubber, for example, various liquid polybutadiene, liquefied styrene-butadiene-rubber, liquefied acrylonitrile-butadiene rubber, liquefied chloroprene rubber, liquefied polyisoprene-rubber, and dicyclopentadiene system hydrocarbon resin and polynorbornene can also be used.

[0066] Furthermore, the addition use also of the monomer can be carried out. For example, various maleimide compounds, such as N and N'-m-phenylene screw imide, Triallyl isocyanurate, TORIMETA krill isocyanurate, a triallyl SHANU rate, Triacrylfomal, triisopropyl isocyanurate, Triethylene glycol dimethacrylate, a pentaerythritol thioric chestnut rate, -methylenebis acrylamide, and NN, N'-m-phenylene screw acrylamide, N-methylol acrylamide, diacetone acrylamide, glycidyl methacrylate, 3-chloro 2-oxo-propyl methacrylate, etc. are mentioned. [N, and]

[0067] A polyethylene and ethylene-alpha olefin copolymer and an ethylene-alpha olefin diene terpolymer are desirable from the field of thermal stability among the above-mentioned compound.

[0068] Since an unsaturated bond hardly exists in a polyethylene and ethylene-alpha olefin copolymer, hardenability is improvable by blending the monomer which has a suitable unsaturated bond like the various aforementioned liquid rubber or a cross-linking monomer if needed, oligomer, and a polymer as a joint use pons agent. These loadings are 0.1 - 50 weight sections to the above-mentioned polymer 100 weight section.

[0069] Although it hardens easily with a peroxide since an ethylene-alpha olefin diene terpolymer includes the unsaturated bond based on diene in intramolecular, the monomer which has a suitable unsaturated bond similarly, oligomer, and a polymer can be added as a joint use pons agent.

[0070] There are an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), an ethylene butene diene terpolymer (EBDM), etc. as ethylene-alpha olefin diene terpolymer. Both EPDM and EBDM are suitable for the adhesives of this invention also from the point that especially excel in insulation and corona resistance and tracking resistance are excellent.

[0071] That 45 - 85 % of the weight and whose diene content 5-110, and an ethylene content are 2 - 25 % of the weight as EPDM for Mooney viscosity ML 1+4 (100 degrees C) specified by JIS-K-8300 is desirable. DCPD and ENB are desirable although a dicyclopentadiene (DCPD), 1,4-hexadiene, ethyldiene norbornene (ENB), etc. can be used as a diene component.

[0072] As EBDM, 2 - 35 % of the weight has [Mooney viscosity ML 1+4 (100 degrees C) / 1-50

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejio>

2006/11/21

trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-phenylamino propyltrimethoxysilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, There are gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, etc., and these one or more sorts can be used.

[0055] In addition, in a silane coupling agent, although the magnitude and the chemical structure of the joint radical R which combine a functional group Q and a silicon atom hardly influence adhesive strength, as for the carbon number of R, 2-30 are desirable. A silane coupling agent is chosen at first in solubility by workability, reactivity with adhesives, etc.

[0056] Moreover, what is marketed as a silane coupling agent etching primer in addition to this can also be used. X-12-413, X-12-414 (Shir-Etsu Chemical), AP-133, Y-5106, Y-5254, APZ-6601 (Nippon Unicar), etc. are one of such things.

[0057] There are the surface applying method and an internal addition method in the addition approach of the above-mentioned silane coupling agent or an etching primer. By the surface applying method, a silane coupling agent or an etching primer is melted to water or an organic solvent, and it applies and dries on a copper foil front face (80-120 degrees C). It is desirable to use it 0.01 to 5% of the weight to water or an organic solvent.

[0058] In an internal addition method, addition mixing of a silane coupling agent or the etching primer is carried out with a peroxide, a bulking agent, etc. on the occasion of preparation of adhesives at peroxide hardenability resin 1 - 5% of the weight of addition is [as opposed to / with this approach / resin] desirable.

[0059] Moreover, the thiol system coupling agent shown by said general formula [2] is the compound which has two or more thiol groups in intramolecular, and may have the functional group combined with the peroxide hardenability resin other than a thiol group. The thing of the structure which the thiol group coupled directly with the triazine ring from the reactant point is desirable. Since it becomes an expensive remarkable thing difficulty for the thiol group combined with aliphatic hydrocarbon to have a problem in preservation stability since it is rich in reactivity, and to introduce two or more thiol groups in an aromatic series ring, it is not so desirable.

[0060] As such a thiol system coupling agent For example, 2, 4, 6-trimercapto-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-methylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-ethylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-isopropylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-propylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-isobutylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-butylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-dimethylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-diethylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-dipropylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-diisopropylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-dibutylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-allyl compound amino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-diaryl amino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-phenylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-p-tolylamino-1,3,5-triazine, N and N'-bis(2, 4-dimercapto-1, 3, 5-thiadiazyl) ethylenediamine, There is 2, 4-dimercapto-6-hydroxyethylamino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-bis(hydroxyethyl) amino-1,3,5-triazine, 2, 4-dimercapto-6-acryloylamino-1,3,5-triazine etc. In addition, metal salts, such as such monosodium salt or mono-potassium salt, may be used instead of the above compound.

[0061] These thiol system coupling agents are used like silane coupling. Although there are no superiority or inferiority in these, the enveloping layer according [a thiol system coupling agent] to the metal, i.e., copper, itself or various metals, and an alloy and the silane coupling agent are suitable for adhesion with the enveloping layer containing metallic oxides used as a rust-proofing enveloping layer, such as chromate treatment, a hydroxide, and a hydrate.

[0062] As a peroxide used for a peroxide hardenability resin constituent, the organic compound which generates a radical by the pyrolysis at press temperature is used. A bridge is constructed over between molecules by the generated radical, and it becomes an insoluble and infusible hardened material by three-dimensions-izing.

[0063] A desirable peroxide is that whose temperature (1-minute reduction-by-half temperature) which the moiety decomposes in 1 minute is 150-180 degrees C. For example, 2, the 5-dimethyl-2, 5-di (t-butylperoxy) hexane, 2, the 5-dimethyl-2, 5-di (t-butylperoxy) hexyne, Benzoyl peroxide, 2, 4-dichloro dibenzoyl peroxide, Tert butylhydroperoxide, 1, and 1-screw-t-butylperoxy-3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, There are n-butyl-4, 4-screw-t-butylperoxy

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejio>

2006/11/21

melt flow rates (190 degrees C) 1.5-25, and an ethylene content ] a diene content desirable 55 to 95% of the weight. In addition, DCPD and ENB are desirable although DCPD, 1, 4-hexadiene, ENB, etc. can be used as a diene component like EPDM.

[0073] The adhesives used by this invention can blend the compatibilizer and modifier which consist of a high polymer or a high polymer for the purpose of adhesive amelioration with a laminating base material.

[0074] For example, the bisphenol A system, a bisphenol F system, a novolak system, Various epoxy resins, such as a bromination bisphenol A system, a bromination novolak system, and an allylic system, Cyanoic-acid ester system resin, coumarone-indene resin, hydrogenation resin, Rosin and its derivatives, such as rosin ester and rosin denaturation maleic resin, Petroleum resin, melamine system resin, polyester system resin, acrylic resin, The graft copolymer of a macromolecular monomer and this macromolecular monomer with silicone system resin and the functional group in which a polymerization is possible, and a low-molecular-weight monomer, The copolymer of glycidyl methacrylate and ethylene, and a terpolymer with vinyl acetate, Polyolefine, a copoly ester constituent, a maleic-anhydride denaturation polyolefine constituent, Polyether system rubber, such as a propylene oxide epichlorohydrin allyl-glycidyl-ether terpolymer, Propylene oxide rubber, polysulfide rubber, a fluororubber, 4 fluoride ethylene propylene rubber, Krol sulfonation polyethylene rubber, ethylene-acrylic rubber, silicone rubber, Polyurethane rubber, polyisoprene, a polyisobutylene, the blend elastomer that forms IPN (mutual invasion polymer network), For example, IPN of polystyrene / polybutylene IPN, phenol resin, an epoxy resin, and liquid rubber and acrylic rubber, IPN of the epoxy resin containing elastomer latexes, such as silicone rubber which constructed the bridge, ethylene-acrylic rubber, nitril butadiene rubber, styrene butadiene rubber, and ethylene propylene rubber, etc. is used.

[0075] As an amount monomer of giant molecules which has the functional group in which a polymerization is possible in an end, what has functional groups, such as a carboxyl group, a methacryloyl radical, a hydroxyalkyl radical, and an epoxy group, is suitably used for the end of giant molecules, such as polystyrene, a styrene acrylonitrile copolymer, a polyacrylonitrile, polymethylmethacrylate, poly butyl acrylate, and silicone. As a low-molecular-weight monomer which carries out graft copolymerization to the above-mentioned giant-molecule monomer, vinyl monomers, such as acrylic ester, vinyl acetate, styrene, and vinylpyridine, are used suitably.

[0076] The addition rate of the above-mentioned compatibilizer or a modifier -- the adhesives 100 weight section -- receiving -- usually -- 1 - 60 weight section -- it is 5 - 30 weight section preferably. By these addition, copper foil and a laminating base material can be pasted up firmly.

[0077] Moreover, below 1 weight section of one or more sorts of compounds chosen from the various coupling agents of a titanium system and an aluminum chelate system or a surfactant can be added.

[0078] A film mold, a sheet mold, a water-solution mold, an emulsion mold, the solvent mold of the adhesives of this invention, etc. are usable with any gestalt. In the case of a film mold and a sheet mold, you may supply at the time of the laminating of copper foil and a laminating base material, and may laminate in copper foil or a laminating base material beforehand. In the case of a water-solution mold, an emulsion mold, and a solvent mold, it applies and dries on copper foil or a laminating base material, and adhesives are formed.

[0079] As a laminating base material, there are various prepreps, such as paper base phenol resin, a paper base epoxy resin, paper base polyester resin, a glass fabric base material epoxy resin, glass fabric base material polyimide resin, a glass fabric base material fluororesin, a glass fabric base material epoxy denaturation bismaleimide resin, glass fabric base material denaturation cyanoic-acid ester resin, aramid fiber cloth base material polyimide, aramid fiber cloth base material cyanoic-acid ester resin, an aramid fiber cloth base material epoxy resin, aramid fiber cloth base material low dielectric constant resin, and an aramid fiber cloth base material fluororesin.

[0080] Moreover, generally constituting copper clad laminate using prepreg of a different kind is also performed, for example, paper or a nonwoven glass fabric base material epoxy resin is used for a core material, and, generally what arranged the glass fabric base material epoxy resin on the both sides is known as composite copper clad laminate.

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejio>

2006/11/21

[0081] In addition, it is possible to also make the unsaturated bond which can construct a bridge into radical duty child structure by epoxy system resin, cyanic-acid ester system resin, and polyimide system resin contain. Moreover, it is also possible to contain an unsaturated bond, and to mix and use a polymer with said sufficient resin and compatibility. Since the laminating base material which used the resin constituent which added the peroxide for such resin has a function equivalent to the adhesives of this invention, it pastes up firmly with copper foil and adhesives are unnecessary.

[0082] Moreover, laminating base materials may be thin films, such as polyester film or a polyimide film. Furthermore, the thing in which the resin for an insulation was formed on an aluminum plate, a steel plate, or its front face can also be used.

[0083] Moreover, antioxidants, such as various amine-ketone systems, various aromatic series secondary amine systems, various phenol systems, various polyphenol systems, the various Benz imidazole systems, various dithiocarbamate systems, various thiourea systems, a phosphorous acid system, an organic thio-acid system, and a wax system, etc. are added if needed. As for the content of an antioxidant, it is desirable to carry out 0.01-5 weight section combination to said adhesives 100 weight section.

[0084] In the range which does not spoil the effectiveness of this invention as a filler An alumina, attapulgite, Kaolin clay, carbon black, graphite, a fines silicic acid, silicic-acid calcium, magnesium oxide, titanium oxide, an iron oxide, a magnesium hydroxide, An aluminum hydroxide, slate powder, an eucron night, quartz powder, a water silica, fused silica, boron nitride, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, Organic bulking agents, such as inorganic system bulking agents, such as talc, feldspar powder, a molybdenum dioxide, baryte, a vermiculite, whiting, a mica, agalmatolite clay, and gypsum fibrous, or a phenol resin micro balloon, a polyimide micro balloon, wood flour, and organic fiber powder, can be added.

[0085] Moreover, a carbon fiber, a metal fiber, a whisker, boron fiber, a glass fiber, ceramic fiber, polyester fiber, Vinyon fiber, and a polyamide fiber can be used. These may be allotted into a laminating base material with the gestalt of a filament, filament yarn, chopped fiber, staple fiber, pulp, spandex IZUDO yarn, a cross, a nonwoven fabric, etc.

[0086] Moreover, flame retarders, such as softeners, such as the petroleum of paraffin series of various pigments and a petroleum system, petroleum of naphthene series, and an aromatic series system oil, and also an aluminum hydroxide, hydration gypsum fibrous, way acid zinc, alumina, red phosphorus powder, a halogenation organic compound, and mixture of an antimony trioxide, can be added.

[0087] If it has the structure which the laminating base material which the laminating base material has pasted up the copper clad laminate of this invention on the front face of the adhesive substrate of the copper foil formed of the silane coupling agent or the thiol system coupling agent with adhesives, or served as adhesives has pasted up, especially the lamination will not limit.

[0088] moreover, the inside of an insulating substrate — a conductor — the circuit may be formed, this conductor — a circuit may be copper foil by the approach of the former [ what / was formed from the copper foil used by this invention ].

[0089] Furthermore, resistive layers, such as a stainless steel foil, aluminum foil, and a nickel foil, may be prepared in copper clad laminate, and laminating adhesion of the above-mentioned resistive layer may be carried out again at an insulating layer using the adhesion method used by this invention. In addition, metal substrates, such as an insulating substrate which consists of a silicon substrate, a gallium system substrate, a glass substrate, a ceramic substrate, beryllia, a graphite, boron nitride, and papers or a griddle (a silicon steel plate, stainless plate), an aluminum plate, and a titanium plate, can also form and use an insulating layer.

[0090] Although the conditions of laminating adhesion of the above are usually good to choose from 100-250 degrees C, 1-30MPa, and the conditions for 5-90 minutes, they are not limited to this.

[0091] The adhesive strength by this invention is so firm that copper foil breaks. That is, the powerful adhesive strength which amounts to 5 or more kN/m in peeling strength is obtained by pasting up the copper foil and the laminating base material which were processed by the silane

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.ejie>

2006/11/21

[0104] Example of [manufacture 2 - 7] According to combination of Table 2, film-like adhesives RO - TO were manufactured like the example 1 of manufacture.

[0105] Example of [manufacture 8 - 11] According to combination of Table 2, triallyl isocyanurate (Nippon Kasei Chemical make; TAIC) was used, and also film-like adhesives CHI - RU were manufactured like the example 1 of manufacture. However, TAIC is Nipsil which is a filler. It mixed and added to 8 weight sections of VN3.

[0106] Example of [manufacture 12 - 17] According to combination of Table 2, liquid polybutadiene (Nippon Soda make; Nisso-PB B-3000) was used instead of TAIC, and also film-like adhesives WO - RE were manufactured like the example 1 of manufacture. However, Nisso-PB B-3000 is Nipsil of a filler. It mixed and added to 8 weight sections of VN3.

[0107]

[Table 2]

表 2 (単位: 重量部)									
製造例 No.	配合成分	エポキシ樹脂	硬化剤	シリカ	酸化亜鉛	酸化銅	酸化鉄	酸化マンガン	酸化ニッケル
1	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
2	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
3	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
4	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
5	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
6	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
7	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
8	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
9	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
10	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
11	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
12	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
13	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
14	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
15	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
16	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
17	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—

エポキシ樹脂: エポキシ樹脂; 硬化剤: 硬化剤; シリカ: シリカ; 酸化亜鉛: 酸化亜鉛; 酸化銅: 酸化銅; 酸化鉄: 酸化鉄; 酸化マンガン: 酸化マンガン; 酸化ニッケル: 酸化ニッケル

[0108] [Example of manufacture 18] According to combination of Table 3, the ethylene-alpha olefin copolymer (the Mitsui Petrochemical Industries make, a lot number: TAFUMA A-4085) was used instead of K-9720, and also film-like adhesives SO was obtained like the example 1 of manufacture.

[0109] [Example of manufacture 19] \*\*\*\* for the 0.96 weight sections etc. obtained film-like adhesives Thu for par PUCHIRU P like the example 18 of manufacture.

[0110] Example of [manufacture 20 - 29] TAFUMA A-4085 was used instead of K-9720, and also -YA was obtained in film-like adhesives like the examples 8-7 of manufacture.

[0111]

[Table 3]

表 3 (単位: 重量部)									
製造例 No.	配合成分	エポキシ樹脂	硬化剤	シリカ	酸化亜鉛	酸化銅	酸化鉄	酸化マンガン	酸化ニッケル
30	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
31	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
32	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
33	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
34	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
35	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—

エポキシ樹脂: エポキシ樹脂; 硬化剤: 硬化剤; シリカ: シリカ; 酸化亜鉛: 酸化亜鉛; 酸化銅: 酸化銅; 酸化鉄: 酸化鉄; 酸化マンガン: 酸化マンガン; 酸化ニッケル: 酸化ニッケル

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.ejie>

2006/11/21

coupling agent or the thiol system coupling agent using the adhesives of this invention. As a result of realizing the adhesion interface to which the resin used as adhesives by this invention is tough large and, big resin of elongation, and a mechanical strength can follow it at deformation by external force, such powerful adhesive strength is obtained.

[0092] The copper clad laminate of various applications, a printed circuit board, and a multilayer printed circuit board can be offered by this invention.

[0093]

[Function] In this invention, having pasted up copper foil and a laminating base material firmly is based on the synergistic effect by the peroxide hardenability resin constituent of copper foil, a silane coupling agent or a thiol system coupling agent, and adhesives rather than it is based on one kind of ingredient.

[0094] A silane coupling agent or a thiol system coupling agent reacts with copper foil, and forms an adhesive substrate. When this substrate and the peroxide hardenability resin constituent which constitutes adhesives form a chemical bond, powerful adhesive strength is obtained. Since this can give powerful adhesive strength also to a non-roughened foil or rolling copper foil, especially roughening of copper foil is not needed. Consequently, a production process can be shortened and the yield of copper foil manufacture can also improve.

[0095] Moreover, the copper remainder by the roughening particle at the time of the circuit formation by etching of a printed circuit board is lost, and it can contribute to the improvement in the yield of printed circuit board manufacture.

[0096] Moreover, since it can apply on the smooth side of copper foil also when applying adhesives, the thickness of a paint film can be reduced to conventional conventional 1/2 - 1/5. Furthermore, with smoothing of copper foil, adhesion of a foreign matter, and the wrinkling at the time of manufacture and generating of curl decrease, it is user-friendly and the copper foil of high quality can be offered.

[0097] To 100-micrometer width of face of conventional copper foil, 20-micrometer width of face (18-micrometer thickness) is also possible, and can contribute greatly the limit-line width of face in the circuit formation by etching of a printed circuit board to fine patterning of a printed circuit board.

[0098] Furthermore, the peroxide hardenability resin of this invention is essentially excellent in insulation, is a low dielectric constant and is excellent also in tracking resistance. Especially the copper clad laminate using the rolling copper foil which has the field where a front flash side is smooth has the small waveform distortion of a RF signal, and it is the optimal as a circuit plate for RFs.

[0099]

[Example] First, the example of manufacture of the adhesives to be used is explained.

[0100] [Example of manufacture 1] The ethylene butene diene terpolymer (the Mitsui Petrochemical Industries make, a lot number: K-9720) was made into the base polymer, and adhesives I which consists of a peroxide hardenability resin constituent according to combination of Table 2 was produced.

[0101] The above-mentioned base polymer 32 weight section was kneaded by 30rpm in the mixer of 50ml of content volume set as 90 degrees C, in the place which the resin of a pellet type fused and became massive, the water silica (product made from Japanese silica industry, lot number: Nipsil VN3) 8 weight section is gradually added as a filler, and there is a feeling of transparency — uniform — it was presupposed that it is massive. The activity so far took for 7 minutes after kneading initiation.

[0102] Furthermore, the alpha and alpha'-bis(1-butylperoxy) diisopropylbenzene (Nippon Oil & Fats make: par PUCHIRUP) 0.32 weight section was added as a peroxide, and it kneaded for 3 minutes. The massive object of white with the obtained feeling of transparency was inserted into the end plate made from stainless steel, and it pressed in tabular [ with a thickness of about 2mm ]. Furthermore, it rolled out with the 2 roll rolling mill set as 120 degrees C, and film-like adhesives I was obtained.

[0103] In addition, thickness of adhesives was altogether set to 50 micrometers through the following examples of manufacture.

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.ejie>

2006/11/21

表 3 (単位: 重量部)									
製造例 No.	配合成分	エポキシ樹脂	硬化剤	シリカ	酸化亜鉛	酸化銅	酸化鉄	酸化マンガン	酸化ニッケル
18	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
19	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
20	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
21	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
22	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
23	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
24	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
25	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
26	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
27	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
28	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
29	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—

エポキシ樹脂: エポキシ樹脂; 硬化剤: 硬化剤; シリカ: シリカ; 酸化亜鉛: 酸化亜鉛; 酸化銅: 酸化銅; 酸化鉄: 酸化鉄; 酸化マンガン: 酸化マンガン; 酸化ニッケル: 酸化ニッケル

[0112] [Example of manufacture 30] According to Table 4, the ethylene-propylene-diene terpolymer (the product made from the Mitsui petrochemistry; Mitsui EPT3045) was used instead of K-9720, and also film-like adhesives Ma was obtained like the example 1 of manufacture.

[0113] [Example of manufacture 31] Table 4 is followed and it is syndiotactic instead of K-9720, -1 and 2-polybutadiene (Japan Synthetic Rubber make: JSR R8830) was used, and also film-like adhesives KE was obtained like the example 1 of manufacture.

[0114] [Example of manufacture 32] According to Table 4, styrene butadiene rubber (Japan Synthetic Rubber make: JSR1502) was used instead of K-9720, and also film-like adhesives FU was obtained like the example 1 of manufacture.

[0115] [Example of manufacture 33] According to Table 4, nitril butadiene rubber (Nippon Zeon make: T4632) was used instead of K-9720, and also film-like adhesives KO was obtained like the example 1 of manufacture.

[0116] [Example of manufacture 34] According to Table 4, polybutadiene rubber (Nippon Zeon make: BR1220) was used instead of K-9720, and also film-like adhesives E was obtained like the example 1 of manufacture.

[0117] [Example of manufacture 35] According to Table 4, polyisoprene rubber (Kuraray make: KURAPUREN IR-10) was used instead of K-9720, and also film-like adhesives TE was obtained like the example 1 of manufacture.

[0118]

[Table 4]

表 4 (単位: 重量部)									
製造例 No.	配合成分	エポキシ樹脂	硬化剤	シリカ	酸化亜鉛	酸化銅	酸化鉄	酸化マンガン	酸化ニッケル
30	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
31	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
32	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
33	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
34	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—
35	エポキシ樹脂	3.2	8	—	—	—	—	—	—

エポキシ樹脂: エポキシ樹脂; 硬化剤: 硬化剤; シリカ: シリカ; 酸化亜鉛: 酸化亜鉛; 酸化銅: 酸化銅; 酸化鉄: 酸化鉄; 酸化マンガン: 酸化マンガン; 酸化ニッケル: 酸化ニッケル

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.ejie>

2006/11/21





material so that the Mth page of copper foil A which has the property which a base polymer constructs for which a bridge and hardens by radical reaction at the elevated temperature at the time of a press might face adhesives I. Peeling strength is shown in Table 8. In addition, it is shown that copper foil and adhesives have pasted up powerfully "it does not exfoliate", and peeling strength cannot be measured.

[0170] In experience of this invention persons, since exfoliation of copper foil is possible when peeling strength is about 3-4 kN/m, the peeling strength of the test piece which it indicated "Does not exfoliate" is presumed to be 5 or more kN/m.

[0171] Copper foil did not exfoliate from adhesives with the test piece after an ordinary state and heating, but it turned out that adhesive strength of copper clad laminate using the adhesives which consist of silane coupling agent processing of this invention and a peroxide hardenability resin constituent is improving by leaps and bounds compared with the conventional thing. Moreover, similarly the peeling strength of the test piece after hydrochloric-acid immersion was 5.1 kN/m.

[0172] [Example of comparison 1] Adhesives TO was used instead of adhesives I, and also copper clad laminate was produced like the example 1. Since adhesives TO does not contain a peroxide, a base polymer does not construct for it a bridge and harden it at the time of a press. Peeling strength is shown in Table 8. Excluding the peroxide, when the base polymer of adhesives did not construct a bridge, sufficient adhesive strength was not obtained.

[0173] [Example of comparison 2] Silane coupling agent processing was not performed, and also copper clad laminate was produced like the example 1. Peeling strength is shown in Table 8. When there was no silane coupling agent processing, sufficient adhesive strength was not obtained.

[0174] It is clear from an example 1 and the examples 1 and 2 of a comparison powerful adhesive strength's of the copper clad laminate of an example 1 to be based on the synergistic effect with the adhesives which consist of the adhesive substrate and peroxide hardenability resin constituent which were formed of the silane coupling agent.

[0175]

[Table 8]

例	シランカップリング剤	接着剤	接着剤の種類	引剥し強さ (kN/m)		
				縦	横	角
実施例1	銅箔A	S-330	イ	あり	2.0	1.4
比較例1	銅箔A	S-330	ロ	なし	0.5	0.2
比較例2	銅箔A	S-330	イ	あり	0.5	0.2
比較例3	銅箔A	S-330	イ	あり	2.0	1.4
比較例4	銅箔A	S-330	イ	あり	1.4	1.2

1) 温度: 15℃, 湿度: 100%, 2) 1.0℃, 4.0℃

銅箔A: 厚さ35μmの銅箔化銅 接着剤: 銅箔 (シランカップリング剤)

接着剤: ガラス繊維エポキシ樹脂グラブング

[0176] [Example 2] The non-roughened foil (copper foil C) with a thickness of 35 micrometers which performed chromate treatment and silane coupling agent processing to the Mth page was used, and also copper clad laminate was produced like the example 1.

[0177] In addition, the surface roughness of the Mth page of the above-mentioned non-roughened foil was 1.0. Peeling strength is shown in Table 9.

[0178] Strong adhesive strength was shown like the thing of an example 1. According to this invention, the difference of adhesive strength is not accepted with a non-roughened foil and a roughening foil.

[0179] [Example 3] S-810 was used instead of S-330 as a silane coupling agent, and also copper clad laminate was produced like the example 2. Peeling strength is shown in Table 9. Strong adhesive strength was shown like the example 2.

<http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.cgi>

2006/11/21

[0180] [Example 4] S-510 was used instead of S-330 as a silane coupling agent, and also copper clad laminate was produced like the example 2. Peeling strength is shown in Table 9. Strong adhesive strength was shown like the example 2.

[0181] [Example 5] S-210 was used instead of S-330 as a silane coupling agent, and also copper clad laminate was produced like the example 2. Peeling strength is shown in Table 9. Strong adhesive strength was shown like the example 2.

[0182] [Example of comparison 3] Adhesives were not used and also copper clad laminate was produced like the example 2. Peeling strength is shown in Table 9.

[0183] Compared with the case where adhesives are used, adhesive strength was weak, and it was what does not satisfy even the value of standard of the peeling strength set to JIS. In addition, from the comparison with the conventional example 1, the effectiveness of roughening about peeling strength is 0.7 kN/m, and when not using the adhesives of this invention, it is understood that roughening is indispensable.

[0184]

[Table 9]

例	シランカップリング剤	接着剤	接着剤の種類	引剥し強さ (kN/m)		
				縦	横	角
実施例1	銅箔C	S-330	イ	あり	2.0	1.4
比較例1	銅箔C	S-330	ロ	なし	0.5	0.2
比較例2	銅箔C	S-330	イ	あり	0.5	0.2
比較例3	銅箔C	S-330	イ	あり	2.0	1.4
比較例4	銅箔C	S-330	イ	あり	1.4	1.2

1) 温度: 15℃, 湿度: 100%, 2) 1.0℃, 4.0℃

銅箔C: 厚さ35μmの銅箔化銅 接着剤: 銅箔 (シランカップリング剤)

接着剤: ガラス繊維エポキシ樹脂グラブング

[0185] [Example 6] The non-roughened foil (copper foil H) with a thickness of 35 micrometers which performed chromate treatment and silane coupling processing to the Sth page was used, and also copper clad laminate was produced like the example 2. However, it was made for the Sth page to face adhesives. Peeling strength is shown in Table 10. Even if it used the Sth page with little irregularity, strong adhesive strength was obtained.

[0186] [Example 7] Before performing chromate treatment and silane coupling processing, the non-roughened foil (copper foil I) with a thickness of 35 micrometers which performed nickel-Mo-Co plating was used, and also copper clad laminate was produced like the example 6. Peeling strength is shown in Table 10. Strong adhesive strength was obtained like the example 6.

[0187] [Example 8] Before performing chromate treatment and silane coupling processing, the non-roughened foil (copper foil J) with a thickness of 35 micrometers which performed Cu-Zn plating was used, and also copper clad laminate was produced like the example 6. Peeling strength is shown in Table 10. Strong adhesive strength was obtained like the example 6.

[0188] [Example of comparison 4] Adhesives were not used and also copper clad laminate was produced like the example 6. Peeling strength is shown in Table 10.

[0189] Compared with the case where adhesives are used, adhesive strength was weak, and it was what does not satisfy even the value of standard of the peeling strength set to JIS.

[0190]

[Table 10]

<http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.cgi>

2006/11/21

例 11

例	シランカップリング剤	接着剤	接着剤の種類	引剥し強さ (kN/m)		
				縦	横	角
実施例1	銅箔A	S-330	イ	あり	2.0	1.4
比較例1	銅箔A	S-330	ロ	なし	0.5	0.2
比較例2	銅箔A	S-330	イ	あり	0.5	0.2
比較例3	銅箔A	S-330	イ	あり	2.0	1.4
比較例4	銅箔A	S-330	イ	あり	1.4	1.2

1) 温度: 15℃, 湿度: 100%, 2) 1.0℃, 4.0℃

銅箔A: 厚さ35μmの銅箔化銅 接着剤: 銅箔 (シランカップリング剤)

接着剤: ガラス繊維エポキシ樹脂グラブング

[0191] [Conventional example 3] Paper base phenol resin prepreg (Hitachi Chemical make: 0.2mm in 437F, thickness) was used for the laminating base material, and copper clad laminate was produced. In addition, further, it applied to the thickness of 100 micrometers, and at the room temperature, after 1-hour desiccation, the butyral-phenol resin system adhesion varnish (Hitachi Kasei Polymer make: VP-67) was heated to the Mth page of 35-micrometer roughening foil (copper foil A) in thickness which performed chromate treatment and S-silane coupling agent 330 processing to the Mth page for 3 minutes, and was used for it 120 degrees C. The adhesives coating thickness was 27 micrometers.

[0192] Copper foil A and a laminating base material were pressed by 168 degrees C and 15MPa for 1 hour, and it unified. However, it was made for the adhesives spreading side of copper foil A to face a laminating base material. The peeling strength of this is shown in Table 11.

[0193] The peeling strength of an ordinary state is 2.1 kN/m. Although the values of standard set to JIS-C6481 are 1.4 kN/m, a commercial general-purpose article is as large as 2.0 kN/m.

[0194] [Example 5] Said adhesives I was used instead of the butyral-phenol resin system adhesion varnish, and also copper clad laminate was produced like the conventional example 3. Peeling strength is shown in Table 11.

[0195] The peeling strength of an ordinary state showed the adhesive strength which is after 2.3 kN/m and hydrochloric-acid immersion, and can be enough satisfied with 1.7 kN/m also after 2.1 kN/m and heating.

[0196] [Example of comparison 5] Adhesives I was not used and also paper base copper clad laminate was produced like the example 9. Peeling strength is shown in Table 11. Compared with the case where adhesives I is used, adhesive strength was remarkably weak, and it was what does not satisfy a JIS value of standard.

[0197]  
[Table 11]

例	シランカップリング剤	接着剤	接着剤の種類	引剥し強さ (kN/m)		
				縦	横	角
実施例1	銅箔A	S-330	イ	あり	2.0	1.4
比較例1	銅箔A	S-330	ロ	なし	0.5	0.2
比較例2	銅箔A	S-330	イ	あり	0.5	0.2
比較例3	銅箔A	S-330	イ	あり	2.0	1.4

1) 温度: 15℃, 湿度: 100%, 2) 1.0℃, 4.0℃

銅箔A: 厚さ35μmの銅箔化銅 接着剤: 銅箔 (シランカップリング剤)

接着剤: ガラス繊維エポキシ樹脂グラブング

[0198] [Example 10] The non-roughened foil (copper foil C) with a thickness of 35 micrometers which performed chromate treatment and silane coupling agent processing to the Mth page was used, and also copper clad laminate was produced using adhesives I like the example 9. Peeling

<http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.cgi>

2006/11/21

strength is shown in Table 12. Even if it used the non-roughened foil, strong adhesive strength was obtained like the case where a roughening foil is used.

[0199] [example 11 ~ 15] Copper clad laminate was produced like the example 10 using Table 12 therefore adhesives RO ~ HE. Peeling strength is shown in Table 12. Even if it used any of per PUCHIRUP and per hezyne 25B as a peroxide, strong adhesive strength was obtained.

[0200] [Example of comparison 6] Adhesives were not used and also copper clad laminate was produced like the example 10. Peeling strength is shown in Table 12. Compared with the case where adhesives are used, adhesive strength was weak, and it was what does not satisfy even a JIS value of standard.

[0201] In addition, the effectiveness of the comparison with the conventional example 3 to roughening about peeling strength is 0.8 kN/m, and when not using the adhesives of this invention, it is understood that roughening is indispensable by the adhesion approach using the conventional butyral-phenol resin adhesive.

[0202]

[Table 12]

例	シランカップリング剤	接着剤	接着剤の種類	引剥し強さ (kN/m)		
				縦	横	角
実施例1	銅箔A	S-330	イ	あり	2.0	1.4
比較例1	銅箔A	S-330	ロ	なし	0.5	0.2
比較例2	銅箔A	S-330	イ	あり	0.5	0.2
比較例3	銅箔A	S-330	イ	あり	2.0	1.4
比較例4	銅箔A	S-330	イ	あり	1.4	1.2

1) 温度: 15℃, 湿度: 100%, 2) 1.0℃, 4.0℃

銅箔A: 厚さ35μmの銅箔化銅 接着剤: 銅箔 (シランカップリング剤)

接着剤: ガラス繊維エポキシ樹脂グラブング

[0203] [Example 16] The non-roughened foil (copper foil H) with a thickness of 35 micrometers which performed chromate treatment and silane coupling agent processing to the Sth page was used, and also copper clad laminate was produced like the example 10. However, it was made for the Sth page to face adhesives. Peeling strength is shown in Table 13. In spite of having used the Sth page with little irregularity, the strong adhesive strength which exceeds the Mth page was obtained.

[0204] [Example of comparison 7] Adhesives were not used and also copper clad laminate was produced like the example 16. Peeling strength is shown in Table 13. Compared with the thing using adhesives, adhesive strength is remarkably weak.

[0205]

[Table 13]

例	シランカップリング剤	接着剤	接着剤の種類	引剥し強さ (kN/m)		
				縦	横	角
実施例1	銅箔A	S-330	イ	あり	2.0	1.4
比較例1	銅箔A	S-330	ロ	なし	0.5	0.2

1) 温度: 15℃, 湿度: 100%, 2) 1.0℃, 4.0℃

銅箔A: 厚さ35μmの銅箔化銅 接着剤: 銅箔 (シランカップリング剤)

接着剤: ガラス繊維エポキシ樹脂グラブング

<http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.cgi>

2006/11/21



[0206] [Example 17] The non-roughened foil (copper foil N) with a thickness of 18 micrometers which performed chromate treatment and silane coupling agent processing to the Sth page was used, and also copper clad laminate was produced like the example 1. However, it was made for the Sth page to face adhesives. Peeling strength is shown in Table 14. Even if it used the Sth page with little irregularity, strong adhesive strength was obtained.

[0207] [example 18 - 28] Table 14 therefore adhesives RO - RE were used, and also copper clad laminate was produced like the example 17. Peeling strength is shown in Table 14. When adhesives CHI containing a joint use pons agent - RE were used, it turned out that the peeling strength after hydrochloric-acid immersion and heating improves compared with an example 17 except for adhesives LI and there is effectiveness of a joint use pons agent.

[0208]  
[Table 14]

実施例	接着フィルム				剝離し強度 (N/cm)		
	接着剤				剝離方向	剝離速度 (mm/min)	剝離温度 (°C)
	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤			
17	イ	—	—	—	1	100	1.7
18	ロ	—	—	—	3	100	1.8
19	ハ	トリアミン	1	チムド	1	100	1.8
20	ニ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
21	ホ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
22	ヘ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
23	ト	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
24	チ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
25	リ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
26	ニ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
27	ホ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
28	ヘ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8

注: 1) 剥離速度: 1.0 mm/min, 2) 1.0°C, 4.8時間  
 剥離方向: 剥離方向は剥離方向に平行に剥離する  
 剥離速度: 剥離速度は剥離速度に平行に剥離する  
 剥離温度: 剥離温度は剥離温度に平行に剥離する

[0209] [example 29 - 40] Adhesives SO which makes a base polymer an ethylene-alpha olefin copolymer (Mitsui Petrochemical Industries make: TAFUMA A-4085) - YA were used, and also copper clad laminate was produced like examples 17-28. Peeling strength is shown in Table 15. Even if it used the resin of saturation as a base polymer, strong adhesive strength was obtained like examples 17-28. Moreover, if the example 32 was removed, it turned out that the peeling strength after hydrochloric-acid immersion and heating improves by the joint use pons agent like examples 19-28.

[0210]  
[Table 15]

[http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/11/21

実施例	接着フィルム				剝離し強度 (N/cm)		
	接着剤				剝離方向	剝離速度 (mm/min)	剝離温度 (°C)
	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤			
29	イ	—	—	—	1	100	1.7
30	ロ	—	—	—	3	100	1.8
31	ハ	トリアミン	1	チムド	1	100	1.8
32	ニ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
33	ホ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
34	ヘ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
35	ト	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
36	チ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
37	リ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
38	ニ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
39	ホ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8
40	ヘ	トリアミン	1	チムド	3	100	1.8

注: 1) 剥離速度: 1.0 mm/min, 2) 1.0°C, 4.8時間  
 剥離方向: 剥離方向は剥離方向に平行に剥離する  
 剥離速度: 剥離速度は剥離速度に平行に剥離する  
 剥離温度: 剥離温度は剥離温度に平行に剥離する

[0211] [Example 41] The non-roughened foil (copper foil L) with a thickness of 18 micrometers which performed chromate treatment and silane coupling agent processing to the Mth page was used, and also copper clad laminate was produced like the example 2. Peeling strength is shown in Table 16. Strong adhesive strength was obtained like the Mth page of a non-roughened foil (copper foil C) with a thickness of 35 micrometers.

[0212] [example 42 - 48] Adhesives SO - TE were used instead of adhesives I, and also copper clad laminate was produced like the example 41. Peeling strength is shown in Table 16. As well as an example 41 when which adhesives were used, strong adhesive strength was obtained.

[0213]  
[Table 16]

実施例	接着フィルム				剝離し強度 (N/cm)		
	接着剤				剝離方向	剝離速度 (mm/min)	剝離温度 (°C)
	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤			
41	イ	エチレンブタジエン共重合体	1	チムド	1	100	1.7
42	ロ	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8
43	ハ	エチレンブタジエン共重合体	1	チムド	1	100	1.8
44	ニ	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8
45	ホ	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8
46	ヘ	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8
47	ト	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8
48	チ	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8

注: 1) 剥離速度: 1.0 mm/min, 2) 1.0°C, 4.8時間  
 剥離方向: 剥離方向は剥離方向に平行に剥離する  
 剥離速度: 剥離速度は剥離速度に平行に剥離する  
 剥離温度: 剥離温度は剥離温度に平行に剥離する

[0214] [example 49 - 56] The non-roughened foil (copper foil N) with a thickness of 18 micrometers which performed chromate treatment and silane coupling agent processing to the Sth page was used, and also copper clad laminate was produced like examples 41-48. Peeling

[http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/11/21

strength is shown in Table 17. Adhesive strength with strong all was obtained.

[0215]  
[Table 17]

実施例	接着フィルム				剝離し強度 (N/cm)		
	接着剤				剝離方向	剝離速度 (mm/min)	剝離温度 (°C)
	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤			
49	イ	エチレンブタジエン共重合体	1	チムド	1	100	1.7
50	ロ	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8
51	ハ	エチレンブタジエン共重合体	1	チムド	1	100	1.8
52	ニ	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8
53	ホ	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8
54	ヘ	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8
55	ト	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8
56	チ	エチレンブタジエン共重合体	3	チムド	3	100	1.8

注: 1) 剥離速度: 1.0 mm/min, 2) 1.0°C, 4.8時間  
 剥離方向: 剥離方向は剥離方向に平行に剥離する  
 剥離速度: 剥離速度は剥離速度に平行に剥離する  
 剥離温度: 剥離温度は剥離温度に平行に剥離する

[0216] [example 57 - 67] The cyanic-acid ester system compound, the bismaleimide system compound, and the epoxy resin produced copper clad laminate using BT resin prepreg (0.1mm in the product made from the Mitsubishi Gas Chemical industry, lot number: CCL-HB10, thickness) which sank into the glass fabric as a laminating base material.

[0217] Copper foil used adhesives I for the Sth page as well as the example 1 at adhesives using the non-roughened foil (copper foil N) with a thickness of 18 micrometers which performed chromate treatment and silane coupling agent processing. After it used 18 BT resin prepregs and they pressed copper foil and 100 degrees C of adhesives for 10 minutes by pressure 1MPa behind the laminating on it, while going up to 4MPa(s), the temperature up of the press pressure was carried out to 185 degrees C, and they held it at this temperature for 1 hour, and produced copper clad laminate. The peeling strength of copper foil is shown in Table 18. The thing of adhesive strength strong in any case was obtained.

[0218] [Example of comparison 8] Adhesives were not used and also copper clad laminate was produced like the example 57. Peeling strength is shown in Table 18. Compared with the thing using adhesives, adhesive strength is remarkably weak.

[0219]  
[Table 18]

[http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/11/21

実施例	接着フィルム				剝離し強度 (N/cm)		
	接着剤				剝離方向	剝離速度 (mm/min)	剝離温度 (°C)
	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤			
57	イ	トリアミン	1	チムド	1	100	1.7
58	ロ	トリアミン	3	チムド	3	100	1.8
59	ハ	トリアミン	1	チムド	1	100	1.8
60	ニ	トリアミン	3	チムド	3	100	1.8
61	ホ	トリアミン	3	チムド	3	100	1.8
62	ヘ	トリアミン	3	チムド	3	100	1.8
63	ト	トリアミン	3	チムド	3	100	1.8
64	チ	トリアミン	3	チムド	3	100	1.8
65	リ	トリアミン	3	チムド	3	100	1.8
66	ニ	トリアミン	3	チムド	3	100	1.8
67	ホ	トリアミン	3	チムド	3	100	1.8

注: 1) 剥離速度: 1.0 mm/min, 2) 1.0°C, 4.8時間  
 剥離方向: 剥離方向は剥離方向に平行に剥離する  
 剥離速度: 剥離速度は剥離速度に平行に剥離する  
 剥離温度: 剥離温度は剥離温度に平行に剥離する

[0220] [Example 68] The tape of the copper-clad polyimide film of 3 layer structures of the polyimide film / adhesives / copper foil shown in Table 19 was produced using the non-roughened foil (copper foil N) with a thickness of 18 micrometers and adhesives CHI which performed chromate treatment and silane coupling agent processing to the Sth page. This tape is applied to the TAB technique used for the connection to connection of a liquid crystal display component and its drive circuit, and the printed circuit board of the ASIC component as which high density assembly is required.

[0221] However, adhesives CHI was used for the film with a thickness of 20 micrometers at 100 degrees C at it, having extended it by \*\*\*\*\* in this example. These adhesives were put on the polyimide film (the E. I. du Pont de Nemours make, a trade name: Kapton) with a thickness of 25 micrometers, subsequently to the above-mentioned adhesives, it unified by 180 degrees C and 3Mpa in piles so that the Sth page of copper foil might touch, and it considered as the copper-clad polyimide film.

[0222] Although peeling carried out about the above-mentioned copper-clad polyimide film and measurement of strength was tried, peeling \*\*\*\*\* was not able to do copper foil.

[0223] By using the adhesives of this invention, the copper-clad polyimide film using the Sth page with little surface irregularity can be manufactured. This is suitable for RF circuits with formation of detailed wiring.

[0224] [example 69 - 77] The copper-clad polyimide film which adhesives LI - RE were used instead of adhesives CHI, and also is shown in Table 19 like an example 68 was produced. Although peeling carried out and measurement of strength was tried, peeling \*\*\*\*\* was not able to do copper foil like the example 68.

[0225] [Example of comparison 9] The PORIMIDO film with Du Pont acrylic resin system adhesives (the RAKUSU LFO110) was used instead of adhesives CHI and a polyimide film, and the copper-clad polyimide film was produced. Although peeling carried out and strength was shown in Table 19, compared with the thing using the adhesives of this invention, it was low.

[0226]  
[Table 19]

[http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/11/21

実施例	銅箔フィルム			剥離し強さ (kN/㎡)		
	銅箔	接着剤	基材	常温	100℃	200℃
実施例 78	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 79	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 80	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 81	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 82	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 83	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 84	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 85	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 86	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 87	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 88	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 89	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 90	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 91	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 92	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 93	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 94	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 95	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 96	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 97	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 98	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 99	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 100	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8

注：1) 銅箔厚：0.05mm、基材厚：0.1mm、2) 100℃、40分間  
 3) 常温、100℃、200℃、40分間  
 4) 剥離：銅箔と基材との界面、5) 剥離：銅箔と銅箔との界面  
 6) 剥離：銅箔と銅箔との界面

[0227] [Example 78] 40 degrees C was immersed in chemical-polishing liquid (the Mitsubishi Gas Chemical make, trade name:CPB-60) for 20 seconds in the front face (Sth page) of the copper clad laminate of an example 1, and the front face was made into clarification. It processed by chromate treatment liquid and the silane coupling agent (S-330) after rinsing. Adhesives 1 was put on this copper clad laminate, the laminating of the copper foil Q with a thickness of 18 micrometers which processed the Sth page by JISUNETTO-F which is subsequently a thiol system coupling agent was carried out, it pressed on condition that the example 1, and copper clad laminate was produced. In addition, there are S fields used for adhesion. Peeling of the copper foil Q processed by the thiol system coupling agent carries out, and strength is shown in Table 20.

[0228] Also when a thiol system coupling agent was used instead of a silane coupling agent, strong adhesive strength was obtained.

[0229] Moreover, even if this copper foil was immersed in the 260-degree C solder bath for 60 seconds, abnormalities, such as exfoliation of copper foil and a blister, were not accepted.

[0230] The above thing showed that a thiol system coupling agent pasted up firmly the metal copper itself and adhesives on the front face of copper foil.

[0231] [example 79 - 83] Copper foil R-W was used instead of copper foil Q, and also copper clad laminate was produced like the example 78. Peeling carries out and strength is shown in Table 20. Strong adhesive strength was obtained like the example 78.

[0232] [Example of comparison 10] Processing by the thiol system coupling agent was not performed, and also copper clad laminate was produced like the example 78. Peeling carries out and strength is shown in Table 20. By having not processed, adhesive strength was remarkable and low.

[0233]

[Table 20]

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.cgi](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi)

2006/11/21

実施例	銅箔フィルム			剥離し強さ (kN/㎡)		
	銅箔	接着剤	基材	常温	100℃	200℃
実施例 78	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 79	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 80	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 81	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 82	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 83	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 84	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 85	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 86	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 87	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 88	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 89	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 90	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 91	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 92	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 93	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 94	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 95	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 96	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 97	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 98	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 99	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 100	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8

注：1) 銅箔厚：0.05mm、基材厚：0.1mm、2) 100℃、40分間  
 3) 常温、100℃、200℃、40分間  
 4) 剥離：銅箔と基材との界面、5) 剥離：銅箔と銅箔との界面  
 6) 剥離：銅箔と銅箔との界面

[0234] [Example 84] Adhesives MO which consists of a peroxide hardenable resin constituent which added the silane coupling agent, and a non-roughened foil (copper foil W) with a thickness of 18 micrometers which performs nickel-P plating and chromate treatment to the Sth page, and does not perform silane coupling agent processing were united with one side of a silicon steel plate with a thickness of 0.2mm by lamination, 180 degrees C, and 3MPa, and metal-core copper clad laminate was produced. However, the silicon steel plate performed pretreatment which grinds a front face by sand paper (No. 2000), and is immersed in chromate treatment liquid for 10 seconds at a room temperature.

[0235] It was so large that the peeling strength of the above-mentioned metal-core copper clad laminate could not do peeling \*\*\*\*\*. Furthermore, adhesives A which contains a thiol system coupling agent in the copper-foil face (Mth page) of this metal-core copper clad laminate was piled up, and it pressed on the same conditions in piles so that the Sth page of copper foil W might face subsequently to adhesives.

[0236] The peeling strength of the copper foil of the upper layer of this metal-core copper clad laminate is shown in Table 21. Moreover, although this was immersed in the 260-degree C solder bath for 60 seconds, abnormalities were not accepted at all.

[0237] [example 85 - 91] Adhesives SA - E were used instead of adhesives A, and also metal-core copper clad laminate was produced like the example 84. Peeling carries out and strength is shown in Table 21. Strong adhesive strength was obtained like the example 85.

[0238] [Example of comparison 11] Adhesives HI which does not contain a peroxide instead of adhesives A was used, and also metal-core copper clad laminate was produced like the example 84. Peeling carries out and strength is shown in Table 21. Compared with the thing of an example 84, it was remarkable and adhesive strength was weak.

[0239]

[Table 21]

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.cgi](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi)

2006/11/21

実施例	銅箔フィルム			剥離し強さ (kN/㎡)		
	銅箔	接着剤	基材	常温	100℃	200℃
実施例 84	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 85	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 86	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 87	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 88	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 89	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 90	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 91	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 92	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 93	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 94	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 95	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 96	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 97	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 98	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 99	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8
実施例 100	銅箔	1	銅箔	3.3	2.2	3.8

注：1) 銅箔厚：0.05mm、基材厚：0.1mm、2) 100℃、40分間  
 3) 常温、100℃、200℃、40分間  
 4) 剥離：銅箔と基材との界面、5) 剥離：銅箔と銅箔との界面  
 6) 剥離：銅箔と銅箔との界面

[0240] it explained in full detail above — as — melanism [ like before ] whose this invention is — processing becomes unnecessary and contributes to rationalization of a production process greatly.

[0241] [Example 92] Double-sided copper clad laminate was created in the combination of copper foil, adhesives, and a laminating base material using the adhesives of an example 28. Although the two-sheet laminating of the glass fabric base material epoxy resin prepreg of a laminating base material was carried out, adhesives were put on both sides, and it pressed and unified repeatedly and considered as double-sided copper clad laminate so that the Sth page of copper foil might touch adhesives on it.

[0242] The double-sided printed circuit board was created using the above-mentioned double-sided copper clad laminate. Double-sided copper clad laminate was immersed in chemical-polishing liquid (the Mitsubishi Gas Chemical make, CPB-60) for 20 seconds at 40 degrees C, oil and an oxide were removed, and it considered as the clean surface. H-N 240-40 (40 micrometers in the Hitachi Chemical make, thickness) of a negative-mold dry film was laminated on one side by 120 degrees C and 0.2MPa after rinsing and desiccation.

[0243] The negative film was used as the mask at this, and photo-curing of the ultraviolet radiation was irradiated and carried out to the dry film. The thin sodium-carbonate water solution dissolved and removed the non-hard spot of the unexposed part of ultraviolet radiation, and the etching resist which has the circuit pattern whose minimum line width is 40 micrometers was formed.

[0244] Next, the copper foil which is not covered by etching resist by the copper chloride etching method was removed, and the circuit pattern was formed. When the cross-section configuration of this circuit copper foil was observed, it was 32 micrometers in 39 micrometers and the upper part in the lower part which touches a laminating base material in a part with a line breadth of 40 micrometers.

[0245] Subsequently, the multilayer printed circuit board of four layers was produced using the double-sided printed circuit board in which this circuit was formed.

[0246] Pretreatment immersed in chromate treatment liquid for 10 minutes at a room temperature in the above-mentioned double-sided printed circuit board was performed. Subsequently, it was immersed in silane coupling agent processing liquid, and dried. The adhesive film was put on this, and on it, the aforementioned prepreg was turned into two sheets and the circuit forming face was further turned for the adhesive film down in piles one by one, and the double-sided printed circuit board was pressed on the same conditions as the above in piles, and it unified. Although this multilayer printed circuit board of four layers was immersed in the 260-degree C solder bath for 60 seconds, abnormalities were not accepted at all.

[0247]

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.cgi](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi)

2006/11/21

[Effect of the Invention] Since powerful adhesive strength is obtained with the adhesive substrate formed of the chemical bond of said coupling agent and copper foil, and peroxide hardenable resin, this invention can offer the copper clad laminate using the non-roughened foil which was not able to be used conventionally. Moreover, firm adhesive strength can be given also to rolling copper foil with difficult roughening, and use to the copper clad laminate of rolling copper foil is attained.

[0248] Use of smooth copper foil has little adhesion of a foreign matter and generating of the wrinkling at the time of manufacture, and the copper clad laminate of high quality can be offered. It excels in tracking resistance, addition of the inorganic system additive and melamines for the improvement in tracking resistance in the conventional butyral-phenol system adhesives becomes unnecessary, the spreading unevenness of the badness of slipping of copper foil or adhesives by these additives is improved, and especially the ethylene-alpha olefin diene terpolymer used as adhesives can improve workability and quality.

[0249] Moreover, the adhesives of this invention are easy also for film-izing, and since the adhesion side of copper foil can be pasted by the laminating and pressurizing, they can improve the productivity of copper clad laminate compared with spreading.

[0250] Moreover, since the copper remainder at the time of circuit formation of the printed circuit board by etching is lost, an inspection process is simplified and it contributes to the improvement in the yield, and fine patterning greatly. Circuit processing of 20-micrometer width of face (18-micrometer thickness) is possible for the copper clad laminate of this invention using copper foil with the smooth adhesion side which does not carry out roughening processing to 100 micrometer width of face of conductor spacings called limitation of circuit processing by etching.

[0251] furthermore, the melanism performed from the former on the occasion of manufacture of a multilayer printed circuit board since a laminating base material can be powerfully pasted up also on the Sth page of copper foil — processing becomes unnecessary and a production process can be rationalized sharply. Furthermore, since neither copper oxide nor a cuprous oxide exists in the interface of copper foil and a laminating base material, it excels also in chemical resistance again.

[0252] Moreover, since a front flesh side can use the copper foil of a smooth side and energy loss of a RF signal and wave-like turbulence can be made small, it contributes to expansion of the future printed circuit board for RFs greatly.

[Translation done.]

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.cgi](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi)

2006/11/21

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**